

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

RICARDO GABRIEL BANDEIRA DE ALMEIDA

**Remoção de matéria orgânica residual e nitrogênio de efluente de reator
UASB de indústria de insumos para ração animal em reator de leito
estruturado**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2016

RICARDO GABRIEL BANDEIRA DE ALMEIDA

**Remoção de matéria orgânica residual e nitrogênio de efluente de reator
UASB de indústria de insumos para ração animal em reator de leito
estruturado**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic

São Carlos

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

B448r Bandeira de Almeida, Ricardo Gabriel
Remoção de matéria orgânica residual e nitrogênio de efluente de reator UASB de indústria de insumos para ração animal em reator de leito estruturado / Ricardo Gabriel Bandeira de Almeida; orientadora Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic. São Carlos, 2016.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Pós-tratamento. 2. Nitrificação e desnitrificação simultâneas. 3. Reator de leito estruturado. 4. Aeração contínua. 5. Nitritação. 6. Desnitrificação autotrófica. 7. Padrões de emissão. 8. Modelo de Streeter-Phelps. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **RICARDO GABRIEL BANDEIRA DE ALMEIDA.**

Título da dissertação: "Remoção de matéria orgânica residual e nitrogênio de efluente de reator UASB de indústria de insumos para ração animal em reator de leito estruturado".

Data da defesa: 07/10/2016

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Dra. **Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic**
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Profa. Dra. **Ana Cláudia Barana**
(Universidade Estadual de Ponta Grossa/UEPG)

APROVADO

Profa. Dra. **Deize Dias Lopes**
(Universidade Estadual de Londrina)

APROVADO

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha família, por todo amor e por me ensinar que cada degrau da escada “vida”, por mais alto que seja, pode ser alcançado, ora com passos mais longos, ora mais curtos, e em todos eles, temos gigantes nos apoiando para nunca nos deixar cair.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus por me proporcionar a vida e as inúmeras oportunidades.

À minha namorada, Luma, pelo amor, companheirismo, compreensão nos momentos de tensão e por todos os finais de semana e feriados empregados no desenvolvimento do trabalho. Ela foi um dos “gigantes” que me apoiou em cada passo.

Aos meus pais e irmãos por todo o carinho, ensinamentos e apoio nas decisões tomadas. Agradeço também por todos os exemplos de perseverança dados ao longo de minha vida, foram essenciais para que eu pudesse completar essa jornada.

À professora Márcia Damianovic pelos ensinamentos desde os meus tempos de graduação, pela confiança depositada em mim desde o momento em que aceitou ser minha orientadora no programa de mestrado, apesar dos diversos obstáculos.

À amiga Carla Diniz, por ser uma peça fundamental para finalização dos trabalhos, com o apoio nos ensaios cinéticos, esclarecimento de inúmeras dúvidas e por sempre estar disposta a ajudar com um enorme sorriso.

À aluna de iniciação científica, Taissa Colucio Lüders, pelo divisão nos trabalhos com o reator. A tarefa não foi fácil!

À Valéria Del Nery pelo apoio e as inúmeras coletas na INCOFAP.

Ao amigo Fabrício Motteran pela serenidade, inúmeras conversas e ajudas. E por mostrar sempre bons caminhos para solução de problemas ao longo da pesquisa. Tenho o prazer de dividir momentos como esses desde os tempos de iniciação.

Ao amigo Leandro e à amiga Carol, pelas conversas, ensinamentos e apoio durante todo o desenvolvimento da pesquisa.

Aos amigos e amigas do LPB, Guilherme, Ju, Lucas, Bruno, Edu, Pri, Tiago, Rachel, Thais pelo companheirismo, compreensão e por sempre estarem dispostos a ajudar, apesar do pouco tempo que estivemos juntos.

Ao amigo e colega de trabalho, Antônio Machado, pelo auxílio com as coletas no rio Chibarro e prazer em estar ajudando no projeto de pesquisa.

Aos amigos da CPRM, pelo auxílio com o ArcGIS e por todos os momentos compartilhados ao longo desses mais de 2 anos.

À Vó Thereza pelo carinho e abrigo dados durante todo o mestrado.

À USP e à CPRM por manterem as portas abertas para que eu pudesse desenvolver o trabalho de Mestrado.

“Se quiser triunfar na vida, faça da perseverança a sua melhor amiga; da experiência, o seu conselheiro; da prudência, o seu irmão mais velho; e da esperança; o seu anjo da guarda.”

Joseph Addison (1672-1719)

RESUMO

de Almeida, R.G.B. **Remoção de matéria orgânica residual e nitrogênio de efluente de reator UASB de indústria de insumos para ração animal em reator de leito estruturado.** 2016, 151f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, 2016.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o desempenho de um reator de leito fixo e fluxo ascendente (RLFFA) em escala de bancada submetido à baixa aeração e recirculação. O reator foi utilizado como um sistema de pós-tratamento do efluente de indústria de fabricação de ração animal (INCOFAP) a partir de resíduos de abatedouro de aves, caracterizado por elevada carga de nitrogênio amoniacal. Para tanto, o RLFFA foi avaliado quanto à remoção da fração remanescente de matéria orgânica e de nitrogênio do efluente do reator UASB instalado na indústria. O RLFFA foi operado em condições mesofílicas (30°C) e tinha volume total de 11,5 L e volume útil de 6,1 L, com leito estruturado composto por 13 estruturas cilíndricas (3 cm de diâmetro) de espuma de poliuretano, dispostas verticalmente no interior do reator. O reator apresentou sistema de recirculação interna, com razão de recirculação igual a 3, suficiente para garantir a mistura completa. O sistema foi operado em três condições distintas, que foram denominadas de fases, todas com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24 horas e concentração de oxigênio dissolvido próxima a 1,0 mg.L⁻¹. Nas fases 1 e 2, o RLFFA foi alimentado com 20% de efluente do UASB diluídos em água, e a alimentação da Fase 3 foi com 10% de efluente. As relações DQO/N para as Fases de 1 a 3 foram de, respectivamente, 0,28, 0,41 e 0,26. Na Fase 1, a alcalinidade foi mantida em concentração estequiométrica para a ocorrência da nitrificação total, enquanto nas fases 2 e 3 a alcalinidade foi adicionada em excesso. As melhores eficiências de remoção de N-total e DQO foram obtidas na Fase 1, com respectivamente, 48 ± 24% e 63 ± 20%, atingindo remoção máxima de N-total de 79 % e 92% para DQO. As análises estatísticas demonstraram independência entre a remoção de DQO e a remoção de N-total, e com demanda de doador de elétrons para desnitrificação heterotrófica via nitrato superior à DQO removida, indicando a ocorrência de vias complementares. A desnitrificação via nitrito e a desnitrificação autotrófica foram observadas nos ensaios cinéticos de desnitrificação via nitrito e teste de atividade para desnitrificação autotrófica utilizando sulfeto como doador de elétrons. A modelagem para qualidade da água do rio Chibarro (local de lançamento do efluente da empresa INCOFAP) utilizando uma modificação do modelo de Streeter-Phelps, indicou que o cenário com a adoção do reator estudado no presente trabalho para tratamento do efluente da INCOFAP permitiu reduzir o impacto para a qualidade da água do rio Chibarro ao se comparar ao sistema atual de tratamento do efluente da empresa INCOFAP. Entretanto, ainda faz-se necessária a elevação da eficiência de remoção de N-total no sistema, para atingir a concentração máxima de N-amoniacal permitida de 20 mg.L⁻¹ para o efluente para compatibilização com a capacidade de autodepuração do rio Chibarro.

Palavras-chave: Pós-tratamento. Nitrificação e desnitrificação simultâneas. Reator de leito estruturado. Nitritação. Desnitrificação autotrófica. Padrões de emissão.

ABSTRACT

de Almeida, R.G.B. **Residual organic matter and nitrogen removal from UASB reactor effluent of raw materials industry for animal food in a structured-bed reactor.** 2016, 151p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, 2016.

The objective of this study was to evaluate the performance of a bench scale up-flow fixed-bed reactor (UFBR) subjected to low aeration and effluent recirculation. The reactor was used as a post-treatment system of effluent from animal food plant (INCOFAP) using poultry slaughterhouse wastes, characterized by high ammoniacal nitrogen load rate. Therefore, the UFBR was evaluated in respect to residual organic matter and nitrogen removal of industry's UASB reactor effluent. The UFBR was operated in mesophilic conditions (30°C) and it had a total volume of 11.5 L and a working volume of 6.1 L, with a structured bed composed by 13 polyurethane foam vertical cylindrical structures (3 cm of diameter) inside the reactor. The reactor was provided with internal recirculation system with recirculation ratio of 3, sufficient to guarantee a complete mixture. The system was operated in three different phases, with hydraulic retention time (HRT) of 24 hours and dissolved oxygen concentration close to 1.0 mg.L⁻¹. On Phases 1 and 2, the UFBR was fed with 20% of UASB effluent diluted in water, and the Phase 3 was fed with 10% of effluent. On phases 1 to 3 COD/N ratios were, respectively, 0.28, 0.41 and 0.26. The alkalinity on Phase 1 was maintained on stoichiometric concentration to total nitrification, while in phases 2 and 3 excess alkalinity was added. The best total nitrogen and COD removal efficiencies were obtained in Phase 1, with respectively, 48 ± 24% and 63 ± 20%, reaching maximum total nitrogen removal of 79% and 92% for COD. Statistical analysis demonstrated independency between COD and total nitrogen removal, and with higher electron donor demand for nitrate denitrification than COD removal, indicating the occurrence of complementary paths. The nitrite denitrification and autotrophic denitrification were noted in kinetics experiments and activity tests for autotrophic denitrification using sulfide as source of electron donors. The modeling for Chibarro river water quality (site of INCOFAP's effluent release), using a modified Streeter-Phelps model, indicated the scenario with the adoption of the studied reactor on this work for INCOFAP's effluent treatment provided the reduction of the impact on Chibarro's water quality in comparison with the current effluent treatment of INCOFAP. However, it is still necessary an increase on system denitrification efficiency to reach the maximum ammoniacal nitrogen concentration allowed of 20 mg.L⁻¹ for the effluent to make compatible with the self-purification of Chibarro river.

Key-words: Post treatment. Simultaneous nitrification and denitrification. Structured-bed reactor. Nitritation. Autotrophic denitrification. Emission standards.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Efeito do pH e temperatura na fração de amônia não ionizada. | 31 |
| Figura 2 – Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes líquidos da INCOFAP. | 35 |
| Figura 3-Ilustração do ciclo tradicional do nitrogênio. | 36 |
| Figura 4 - Esquema de um floco de lodos ativados com regiões aeróbias e anóxicas..... | 44 |
| Figura 5 - Esquema das instalações experimentais. | 61 |
| Figura 6 - Resumo do procedimento experimental adotado no projeto. | 66 |
| Figura 7 - Esquema de corte das espumas para os ensaios cinéticos de nitrificação e potencial heterotrófico..... | 69 |
| Figura 8- Esquemas dos reatores em batelada utilizados nos ensaios cinéticos..... | 70 |
| Figura 9 - Regiões hidrológicas semelhantes para os parâmetros, a, b, X ₁₀ , A e B..... | 81 |
| Figura 10 -Regiões hidrológicas semelhantes para o parâmetro C. | 82 |
| Figura 11 - Monitoramento do OD na fase de adaptação. | 85 |
| Figura 12 - Monitoramento do pH na fase de adaptação..... | 86 |
| Figura 13 - Monitoramento da alcalinidade na fase de adaptação. | 86 |
| Figura 14 - Monitoramento do nitrito,nitrato e N-amoniacal na fase de adaptação..... | 87 |
| Figura 15 - Monitoramento da DQO na fase de adaptação. | 88 |
| Figura 16 - Monitoramento do OD ao longo da operação do sistema..... | 90 |
| Figura 17 - Monitoramento das concentrações de NTK afluente, efluente e eficiência de oxidação..... | 91 |
| Figura 18 – (a)Monitoramento das concentrações afluentes e efluentes de N-total e remoção de N-total ao longo do período de operação.(b) Monitoramento de N-nitrato e N-nitrito durante a operação do reator.(c) Monitoramento das concentrações de N-amoniacal afluente e efluente ao reator. | 94 |
| Figura 19 - Monitoramento da remoção de N-total e do N-nitrito efluente durante a operação do sistema. | 95 |
| Figura 20 - Gráfico <i>box-plot</i> para concentração de N-nitrito efluente em todas as fases de operação..... | 95 |
| Figura 21 - Monitoramento da alcalinidade ao longo da operação do sistema. | 96 |
| Figura 22 - Monitoramento da amônia livre afluente e efluente e do nitrito e nitrato efluentes ao sistema e eficiência de remoção de N-total. | 99 |
| Figura 23 - Monitoramento do pH ao longo do período de operação do sistema. | 99 |

| | |
|--|-----|
| Figura 24 - <i>Box-plot</i> para concentrações de DQO afluyente (preto) e DQO efluente (azul) em todas as fases de operação. | 102 |
| Figura 25 - Comparação entre a DQO removida no sistema e a DQO requerida para a desnitrificação via N-nitrito e via N-nitrato. | 104 |
| Figura 26 - Gráficos <i>Box-Plot</i> para a eficiência de nitrificação em todas as fases de operação do sistema. | 106 |
| Figura 27 - Gráficos <i>Box-Plot</i> para a eficiência de desnitrificação em todas as fases de operação do sistema. | 106 |
| Figura 28 - Gráficos <i>Box-Plot</i> para a remoção de N-total em todas as fases de operação do sistema. | 107 |
| Figura 29 - Gráficos <i>Box-Plot</i> para a remoção de DQO em todas as fases de operação do sistema. | 107 |
| Figura 30 - Variação da concentração de N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato no perfil temporal do ensaio de nitrificação via N-amoniaco para o teste 1. | 109 |
| Figura 31 - Variação da concentração de N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato no perfil temporal do ensaio de nitrificação via N-amoniaco para o teste 2. | 109 |
| Figura 32 - Ajuste de primeira ordem do modelo cinético para o decaimento de N-amoniaco no ensaio de nitrificação via N-amoniaco (valores médios dos testes 1 e 2). | 110 |
| Figura 33 - Variação da concentração de N-nitrito e N-nitrato no perfil de nitrificação via N-nitrito no teste 1. | 112 |
| Figura 34 - Variação da concentração de N-nitrito e N-nitrato no perfil de nitrificação via N-nitrito no teste 2. | 112 |
| Figura 35 - Variação da DQO no perfil temporal do ensaio de potencial heterotrófico para os testes 1 e 2. | 113 |
| Figura 36 - Ajuste do decaimento de DQO no ensaio cinético de potencial heterotrófico (valores médios dos testes 1 e 2). | 114 |
| Figura 37 - Variação temporal da concentração de N-NO ₂ para os testes 1 e 2 do ensaio de desnitrificação heterotrófica. | 115 |
| Figura 38 - Ajuste de ordem zero o decaimento de N-nitrito no ensaio de desnitrificação heterotrófica (valores médios dos testes 1 e 2). | 115 |
| Figura 39 - Perfil temporal de concentrações de sulfeto e N-nitrito para os testes 1 e 2 no ensaio de desnitrificação autotrófica. | 116 |
| Figura 40 - Localização da bacia hidrográfica do rio Chibarro. | 118 |
| Figura 41 - Pluviometria na bacia do rio Chibarro. | 119 |

| | |
|--|-----|
| Figura 42 - Localização do lançamento do efluente da INCOFAP e respectiva área de drenagem. | 120 |
| Figura 43 - Localização do ponto de coleta de amostra do rio Chibarro para modelagem e do ponto de lançamento da INCOFAP..... | 121 |
| Figura 44 - Foto da seção utilizada para as coletas de amostras do rio Chibarro..... | 121 |
| Figura 45 - Perfil transversal da seção de controle do rio Chibarro..... | 122 |
| Figura 46 - Comparação do perfil de OD entre sistema de reatores SND, Flotador e UASB para vazão média. | 127 |
| Figura 47 - Comparação da $DBO_{5,20}$ entre SND, Flotador e UASB para vazão média. | 128 |
| Figura 48 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro para o lançamento do sistema de reatores SND. | 129 |
| Figura 49 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro para o lançamento do flotador. | 130 |
| Figura 50 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro sem lançamento..... | 130 |
| Figura 51 - Comparação do perfil de OD entre sistema de reatores SND, Flotador e UASB para vazão de referência. | 132 |
| Figura 52 - Comparação da $DBO_{5,20}$ entre sistema de reatores SND, Flotador e UASB para vazão de referência. | 133 |
| Figura 53 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro para o lançamento do sistema de reatores SND. | 134 |
| Figura 54 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro para o lançamento do Flotador. | 134 |
| Figura 55 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro para a condição sem lançamento de efluente. | 135 |
| Figura 56 - Comparação entre o modelo de Streeter-Phelps e o modelo de Streeter-Phelps modificado..... | 136 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 - Características da água residuária..... | 34 |
| Tabela 2- Resumo de resultados obtidos em sistemas de tratamento de águas residuárias ricas em nitrogênio baseados na SND..... | 47 |
| Tabela 3 - Caracterização do afluente diluído para as três fases de operação. | 60 |
| Tabela 4 - Características físicas do reator proposto. | 62 |
| Tabela 5 - Metodologias das determinações analíticas para avaliação do desempenho do reator. | 64 |
| Tabela 6 - Parâmetros monitorados nos ensaios cinéticos realizados. | 70 |
| Tabela 7 - Composição da solução de macronutrientes..... | 71 |
| Tabela 8 - Composição da solução de micronutrientes. | 71 |
| Tabela 9 - Composição do meio utilizado para o teste de desnitrificação autotrófica | 74 |
| Tabela 10 - Parâmetros de entrada no modelo Streeter-Phelps modificado e métodos de obtenção..... | 80 |
| Tabela 11 - Alcalinidade média afluente e efluente em todas as fases de operação..... | 96 |
| Tabela 12 - Concentrações médias afluentes e efluentes de NTK, N-amoniaco, N-nitrito, N-nitrato, N- total e eficiência de remoção de N-total para todas as fases de operação..... | 98 |
| Tabela 13 - Valores médios de pH afluente e efluente para as etapas de operação. | 101 |
| Tabela 14 - Valores médios para carga nitrogenada aplicada e removida e carga de NTK oxidado. | 101 |
| Tabela 15 - Monitoramento das concentrações médias de DQO afluente, efluente, eficiência de remoção de DQO e relação DQO/N. | 103 |
| Tabela 16 - Velocidades de desnitrificação obtidas em trabalhos operando sistemas SND similares..... | 116 |
| Tabela 17 - Parâmetros para determinação da vazão por regionalização. | 120 |
| Tabela 18 - Média dos parâmetros de qualidade da água determinados analiticamente. | 122 |
| Tabela 19 - Coeficientes recomendados e adotados para o Streeter-Phelps modificado..... | 123 |
| Tabela 20 - Padrões de qualidade da água para rios Classe 3..... | 124 |
| Tabela 21 - Padrões de lançamentos de efluentes diretamente em corpo hídrico. | 125 |
| Tabela 22 - Características dos efluentes das unidades de tratamento para a carga de 100%. | 125 |
| Tabela 23 - Parâmetros de qualidade do rio Chibarro após a mistura para vazão média. | 127 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 24 - Parâmetros de qualidade do rio Chibarro na mistura para vazão de referência e carga de 100%. | 132 |
| Tabela 25 - Parâmetros regionais para regionalização de vazão (Fonte: DAEE, 1988)..... | 149 |
| Tabela 26 - Dados de monitoramento do sistema de tratamento do efluente da empresa INCOFAP para o ano de 2015. | 150 |

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

| | | |
|--------------------------------|---|---|
| ANAMMOX | - | Anaerobic ammonia oxidation |
| CANON | - | Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite |
| DBO | - | Demanda bioquímica de oxigênio |
| DQO | - | Demanda química de oxigênio |
| DQOT | - | Demanda química total de oxigênio |
| LPB | - | Laboratório de Processos Biológicos |
| N-NH ₄ ⁺ | - | Nitrogênio na forma de íon amônio |
| N-NH ₃ | - | Nitrogênio na forma de amônia livre |
| N-NO ₂ ⁻ | - | Nitrogênio na forma de nitrito |
| N-NO ₃ ⁻ | - | Nitrogênio na forma de nitrato |
| NO _x | - | Soma do nitrogênio na forma de nitrato e nitrito |
| NTK | - | Nitrogênio Total Kjeldahl |
| OD | - | Oxigênio dissolvido |
| OLAND | - | Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification |
| pH | - | Potencial hidrogeniônico |
| SHARON | - | Single reactor system for high ammonia removal over nitrite |
| SND | - | Simultaneous Nitrification and Denitrification |
| SSF | - | Sólidos suspensos fixos |
| SST | - | Sólidos suspensos totais |
| SSV | - | Sólidos suspensos voláteis |
| STD | - | Sulfetos totais dissolvidos |
| TDH | - | Tempo de detenção hidráulica |
| UASB | - | Upflow Anaerobic Sludge Blanket |
| USP | - | Universidade de São Paulo |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 27 |
| 2. OBJETIVOS..... | 29 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 31 |
| 3.1. Impactos do nitrogênio no ambiente aquático..... | 31 |
| 3.2. Efluente de indústrias de ração animal..... | 32 |
| 3.3. Processos de nitrificação e desnitrificação..... | 36 |
| 3.3.1. Nitrificação parcial..... | 39 |
| 3.3.2. Desnitrificação autotrófica..... | 40 |
| 3.4. Tecnologias não convencionais para remoção biológica de nitrogênio em águas residuárias..... | 42 |
| 3.4.1. Nitrificação e Desnitrificação simultâneas..... | 43 |
| 3.4.2. ANAMMOX..... | 49 |
| 3.4.3. Outras tecnologias..... | 51 |
| 3.5. Modelagem da qualidade da água aplicada a corpos hídricos superficiais..... | 52 |
| 3.6. Modelo de Streeter-Phelps..... | 56 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS..... | 59 |
| 4.1. Água residuária..... | 59 |
| 4.2. Reator de leito fixo e fluxo contínuo ascendente com baixa aeração..... | 60 |
| 4.3. Material suporte..... | 62 |
| 4.4. Inóculo..... | 63 |
| 4.5. Imobilização da biomassa..... | 63 |
| 4.6. Fase de adaptação da biomassa..... | 63 |
| 4.7. Determinações analíticas..... | 64 |
| 4.8. Procedimento experimental..... | 65 |
| 4.9. Ensaio cinéticos..... | 66 |
| 4.9.1. Ensaio de nitrificação via N-amoniaco e via N-nitrito..... | 70 |
| 4.9.2. Ensaio de potencial heterotrófico..... | 72 |
| 4.9.3. Ensaio de desnitrificação heterotrófica..... | 73 |
| 4.10. Testes de atividade de Desnitrificação Autotrófica..... | 73 |
| 4.11. Cálculos de remoções e cargas..... | 75 |
| 4.12. Modelagem da autodepuração..... | 77 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 4.13. | Obtenção dos dados de entrada do modelo..... | 78 |
| 4.14. | Determinação da distância de mistura | 82 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 83 |
| 5.1. | Fase de Adaptação | 84 |
| 5.2. | Oxigênio Dissolvido..... | 88 |
| 5.3. | Remoção de Nitrogênio..... | 90 |
| 5.4. | Remoção de DQO | 101 |
| 5.5. | Análises estatísticas dos dados de remoção de N-total, remoção de DQO, eficiência de nitrificação e desnitrificação | 104 |
| 5.6. | Ensaio Cinéticos | 108 |
| 5.6.1. | Ensaio de nitrificação | 108 |
| 5.6.2. | Ensaio de potencial heterotrófico | 112 |
| 5.6.3. | Ensaio de desnitrificação heterotrófica..... | 114 |
| 5.6.4. | Teste de desnitrificação autotrófica | 116 |
| 5.7. | Localização da Bacia do Rio Chibarro..... | 117 |
| 5.8. | Cenários..... | 123 |
| 5.8.1. | Cenário para vazão média..... | 126 |
| 5.8.2. | Cenário para vazão de referência..... | 130 |
| 5.9. | Comparação entre Streeter-Phelps e Streeter-Phelps modificado | 135 |
| 6. | CONCLUSÕES | 137 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 139 |
| | ANEXO I..... | 149 |
| | ANEXO II | 150 |

1. INTRODUÇÃO

O nitrogênio é um elemento de grande importância aos seres vivos por fazer parte da composição de todas as células, representando um elemento essencial à vida. Além disso, interfere diretamente na composição de diversidade de espécies, alterando a dinâmica dos ecossistemas terrestres, de águas doce e marinhos em função da sua disponibilidade no ambiente (Vitousek *et al.*, 1997).

No ambiente aquático, a introdução do nitrogênio pode ser ocasionada por processos naturais, como precipitação, sedimentação de partículas, fixação por descargas elétricas, emissões por atividade vulcânica, escoamento em áreas não urbanizadas e não agrícolas, além da decomposição dos seres vivos e da fixação biológica. As principais atividades antrópicas responsáveis pela emissão de nitrogênio para o meio aquático são o lançamento de esgotos domésticos tratados e não tratados, lançamentos de efluentes industriais, lixiviados, deposição atmosférica e escoamento superficial (EPA, 1993).

A intensificação do aporte de compostos de nitrogênio nos corpos hídricos pelas atividades antrópicas tem provocado um desequilíbrio no ciclo natural do nitrogênio, ocasionando impactos negativos ao ecossistema aquático, como a eutrofização e a deterioração da qualidade da água superficial, representando, inclusive, riscos toxicológicos ao consumo humano e de animais devido à liberação de toxinas pelas algas (Breisha e Winter, 2010).

Além da eutrofização, considerada o maior problema de poluição da água gerado por nitrogênio, o excesso de nitrogênio provoca a redução do oxigênio dissolvido em função do processo de conversão da amônia a nitrato por oxidação. O excesso de nitrato em águas de abastecimento também está relacionado à ocorrência de doenças como a metahemoglobinemia (síndrome do bebê azul) e câncer de estômago (Shuval e Gruener, 1977, Mirvish, 1977 *apud* EPA, 1993).

Diante de tal contexto, aliado à adoção de legislações cada vez mais restritivas quanto ao lançamento de nitrogênio em corpos hídricos, mostra-se necessário o desenvolvimento de sistemas para a remoção de compostos nitrogenados dos efluentes de origem antrópica a fim de evitar o desequilíbrio no ciclo do nitrogênio e os impactos negativos no meio aquático.

Os sistemas de tratamento tradicionais e amplamente utilizados, como lodos ativados convencionais e reatores de manta de lodo (UASB), foram concebidos com o objetivo principal de remover a matéria orgânica da fase líquida, apresentando baixas eficiências na

remoção de nutrientes, dentre eles, o nitrogênio. Dessa forma, diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para a remoção desse elemento, dentre elas sistema BARDENPHO e variações, ANAMMOX, CANON, SHARON, OLAND, NO_x e SND.

A abordagem clássica da remoção de nitrogênio por processos biológicos inclui duas etapas. A primeira etapa envolve a nitrificação (conversão biológica de amônia a nitrato) sob condições aeróbias e a segunda etapa corresponde à desnitrificação (conversão biológica de nitrato a nitrogênio molecular) em condições anóxicas. Tradicionalmente, em função das características ambientais desejadas, os dois processos ocorrem em unidades diferentes.

Desde o final da década de 90, estudos demonstraram que a inclusão das duas etapas em um único reator é possível (Pochana e Keller, 1999), e tal opção vem ganhando destaque entre cientistas e engenheiros, em função da simplificação das unidades de tratamento utilizadas.

Em concordância com a tendência apresentada, Moura *et al.* (2012), Barana *et al.* (2013), Santos (2014) e Moura (2014) avaliaram a eficiência de remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio de água residuária utilizando reatores de leito estruturado e fluxo contínuo em escala de bancada, submetidos à aeração intermitente. Os autores observaram a ocorrência da remoção simultânea, indicando a viabilidade de aplicação da tecnologia.

Moura *et al.* (2012) obteve remoções de DQO superiores a 85% e de nitrogênio total superior a 82%, tratando água residuária sintética simulando esgoto doméstico, verificando-se que o sistema apresentou-se estável durante a operação de 160 dias.

Dessa forma, o presente trabalho avaliou, utilizando a concepção de reator apresentada por Moura (2011), o processo de remoção simultânea de nitrogênio e matéria orgânica residual de uma água residuária complexa, proveniente do reator UASB de uma empresa de fabricação de ração animal.

O substrato caracteriza-se por elevada concentração de nitrogênio amoniacal (superior a 700 mgN.L^{-1}) e baixa concentração de matéria orgânica, similar ao esgoto sanitário doméstico, em função do pré-tratamento com reator UASB. O impacto do lançamento do efluente do reator proposto em um corpo hídrico receptor no município de Araraquara-SP foi avaliado utilizando uma modificação do modelo de Streeter-Phelps, com a inclusão da demanda nitrogenada no consumo de oxigênio dissolvido.

2. OBJETIVOS

O presente projeto teve como objetivo geral avaliar o desempenho de um reator de leito fixo e fluxo contínuo ascendente submetido à baixa aeração e recirculação do efluente, quanto à remoção simultânea de matéria orgânica residual e nitrogênio de uma água residuária complexa. O substrato utilizado foi o efluente do reator UASB de empresa de fabricação de ração animal a partir de resíduos de abatedouros de aves, caracterizado por elevada carga de nitrogênio amoniacal.

Alguns objetivos específicos foram inseridos, como forma de fundamentar os processos envolvidos nas condições operacionais do reator e a sua adequabilidade aos padrões de emissão determinados pela legislação brasileira:

- Avaliar a ocorrência de rotas de transformação de nitrogênio não relacionadas à desnitrificação heterotrófica via nitrato;
- Comparar a qualidade do efluente tratado com o reator proposto aos padrões de emissão de matéria orgânica e nitrogênio estabelecidos pela legislação vigente (CONAMA n°357/2005, CONAMA n°430/2011 e Decreto Estadual 8468/76);
- Avaliar o impacto no recurso hídrico, quanto ao consumo de oxigênio dissolvido, do lançamento do efluente com grau de tratamento similar ao apresentado pelo reator proposto e comparar com sistemas já implantados na empresa INCOFAP, utilizando como ferramenta de modelagem uma modificação do modelo Streeter-Phelps para autodepuração.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Impactos do nitrogênio no ambiente aquático

O nitrogênio pode estar presente em meio aquático na forma de nitrogênio molecular ($N_{2(g)}$) que será liberado para a atmosfera, nitrogênio orgânico em suspensão ou dissolvido, amônia livre ou ionizada (NH_3 ou NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-).

O nitrogênio amoniacal é o composto de nitrogênio mais tóxico para peixes e outros seres aquáticos, e pode, caso a concentração seja elevada, levar à morte desses seres vivos. Tal toxicidade é, principalmente, atribuída à amônia em seu estado não ionizado (amônia livre), sendo a forma ionizada relativamente menos tóxica (EPA, 1993).

A distribuição da forma de nitrogênio amoniacal varia em função do pH e da temperatura, aumentando a fração de amônia livre com a elevação da temperatura e do pH, como pode ser verificado na Figura 1.

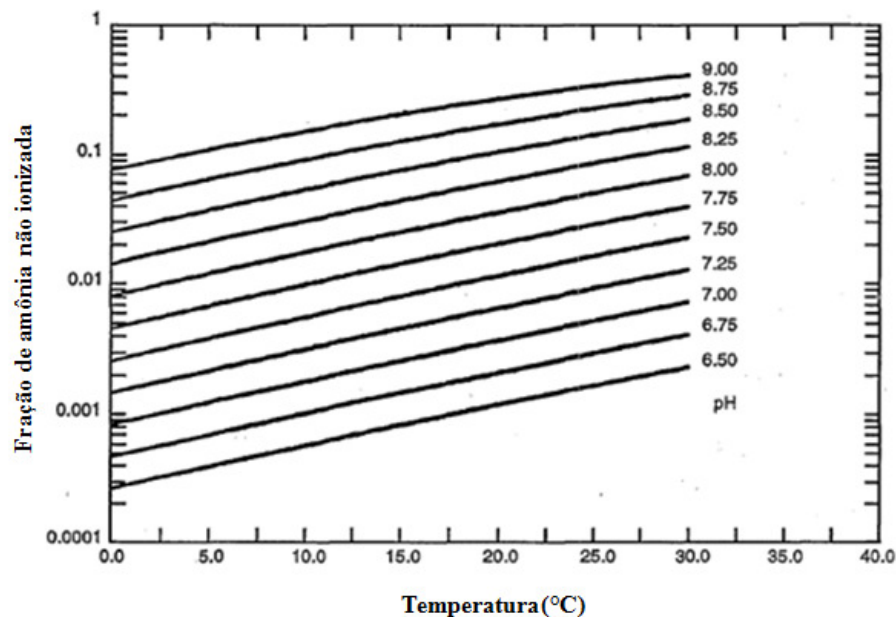


Figura 1 - Efeito do pH e temperatura na fração de amônia não ionizada (Adaptado de: EPA, 1993).

Segundo Maier (1987) os rios brasileiros apresentam, de forma geral, a tendência de pH neutros a ácidos, assim verifica-se a predominância da forma ionizada da amônia nos corpos hídricos.

O grande impacto causado pelo nitrogênio no meio aquático é o aumento da concentração de macronutrientes, que pode levar ao crescimento acelerado de plantas e/ou algas, ocasionando a eutrofização do corpo hídrico. Tal fenômeno provoca a deterioração do

recurso hídrico, resultando em odores devido a decomposição de plantas e algas e na redução do oxigênio dissolvido que pode afetar a respiração de peixes, animais aquáticos bentônicos e plantas de crescimento no fundo (EPA, 1993). Além disso, a eutrofização pode causar a liberação de toxinas produzidas pelas cianobactérias (Calijuri *et al.*, 2006).

Ainda como impactos associados ao excesso de compostos de nitrogênio no ambiente aquático, pode-se citar a redução do oxigênio dissolvido ocasionada pela conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato por processo de oxidação. O risco à saúde pública também é relevante uma vez que o excesso de nitrato em águas de abastecimento também está relacionado à ocorrência de doenças como a metahemoglobinemia (síndrome do bebê azul) e câncer de estômago (Shuval e Gruener, 1977; Mirvish, 1977 *apud* EPA, 1993).

O desequilíbrio no ciclo do nitrogênio e o excesso desse elemento nos recursos hídricos podem ser atribuídos às atividades antropogênicas, responsáveis pela emissão de elevadas concentrações de compostos nitrogenados sem o tratamento adequado (Breisha e Winter, 2010).

As principais fontes de emissões relacionadas às atividades antropogênicas são os lançamentos de esgotos domésticos não tratados, resíduos industriais, deposição atmosférica, lixiviados de resíduos sólidos e escoamento superficial.

Vale destacar que a principal fonte de poluição por nitrogênio é o resíduo ou escoamento proveniente de áreas agrícolas em função da quantidade excessiva de fertilizantes químicos nitrogenados aplicados (Breisha e Winter, 2010; EPA, 1993; Vitousek *et al.*, 1997).

3.2. Efluente de indústrias de ração animal

Entre os anos de 1990 e 2015 houve um aumento de 360% na produção de rações animais, partindo de 15 milhões de toneladas para 69 milhões de toneladas (Bellaver, 2001; Sindirações, 2015).

Em função deste crescimento, a indústria cada vez mais necessita de ingredientes alternativos ao milho e farelo de soja para o processo produtivo. Dentre as alternativas, destaca-se como boa fonte protéica os resíduos de abatedouros de animais, compostos principalmente por sangue, gorduras, pelos, penas, carne, ossos e vísceras.

Segundo a ABRA (2015), no Brasil, o setor de reciclagem animal processou mais de 12 milhões de toneladas de produtos não comestíveis e/ou recicláveis, produzindo cerca de 5,3 milhões de toneladas de farinhas e óleos.

Em função desse aumento na produção de ração animal e, conseqüentemente, do aumento da geração de resíduos por essa atividade, é essencial o estudo de tecnologias de tratamento para as águas residuárias geradas, uma vez que apresentam alta complexidade, caracterizando-se por elevada concentração de óleos e graxas, elevada concentração de compostos nitrogenados e compostos de enxofre provenientes das proteínas (Liu *et al.*, 2004; Wosiack *et al.*, 2013).

Wosiack *et al.* (2013) ao analisarem um efluente de uma indústria de ração animal utilizando subprodutos do abate animal, observaram que a água residuária caracterizou-se por ser 15 vezes mais poluidora em relação à DQO (valor superior a 10.000 mg.L⁻¹) e 34 e 42 vezes mais poluidora em relação ao NTK (superior à 1.900 mg.L⁻¹) e N-amoniacoal (acima de 1.300 mg.L⁻¹) ao se comparar com o esgoto doméstico estudado por Bertolino *et al.* (2008), indicando a dificuldade de tratamento de tais resíduos devido à alta carga orgânica e nitrogenada.

No Brasil, a indústria de abate de frangos representa uma importante fonte de subprodutos para a utilização na fabricação de ração animal. Em 2011, segundo a USITC (2012), o Brasil apresentava-se como o terceiro maior produtor do mundo e o maior exportador do setor, gerando, aproximadamente, 4,68 milhões de toneladas de subprodutos que foram utilizados na produção de farinha de penas e de farinha de vísceras.

A indústria de abate de frangos gera, nos processos de sangria, depenagem, evisceração e preparação de carcaça, resíduos como sangue, penas, vísceras não comestíveis, carcaças descartadas, utilizados em conjunto com a soja, milho e farelos, como matéria prima para a fabricação ração animal.

A indústria de fabricação de ração animal, utilizando subprodutos do abate de frangos, apresenta como principais pontos de geração de efluentes líquidos, as etapas de recebimento e processamento da matéria prima. O efluente gerado durante o recebimento é proveniente da descarga de caminhões, da extrusão das penas e da limpeza e higienização de pátios e caminhões, apresentando como características as elevadas concentrações de DQO, DBO, sólidos em suspensão, óleos e graxas.

Na fase de processamento da matéria prima ocorre a digestão de penas e vísceras sob altas temperatura e pressão, produzindo gases que passam por aerocondensadores, gerando dois tipos de efluentes líquidos provenientes dos digestores de penas e vísceras. Tais efluentes apresentam elevado pH, elevadas concentrações de nitrogênio amoniacoal e matéria orgânica, além da presença sulfato e sulfeto (Del Nery e Damianovic, 2007).

O tratamento dos efluentes gerados nas indústrias que utilizam subprodutos do abate de animais, em diversos casos é realizado por sistemas simples, compostos por caixas de remoção de gorduras e sistemas de lagoas de estabilização (Del Nery e Damianovic, 2007). No entanto, tais sistemas produzem efluentes com elevadas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio e sulfeto, necessitando a inclusão de um pós-tratamento para a adequação aos padrões de lançamento de efluentes.

A empresa INCOFAP apresenta um sistema de tratamento composto de uma unidade de flotação por ar dissolvido, reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo e lagoa aerada seguida de sistema de flotação por ar dissolvido (Figura 2). No entanto, tal composição representa elevados custos de operação, em função da necessidade de intensa aeração para remoção das concentrações de nitrogênio amoniacal (Del Nery e Damianovic, 2007).

Assim, o efluente do reator UASB da empresa INCOFAP foi utilizado como substrato para a avaliação do sistema de pós-tratamento proposto no presente estudo, visando à remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio.

A Tabela 1 apresenta a composição da água residuária utilizada no presente estudo, caracterizada por Del Nery e Damianovic (2007).

Tabela 1 - Características da água residuária.

| Parâmetros | Concentrações |
|--|----------------------|
| DQO Total (mg O ₂ .L ⁻¹) | 1039 |
| DQO Filtrada (mg O ₂ .L ⁻¹) | 444 |
| N-Amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹) | 782 |
| DBO _{5,20} (mg O ₂ .L ⁻¹) | 489 |

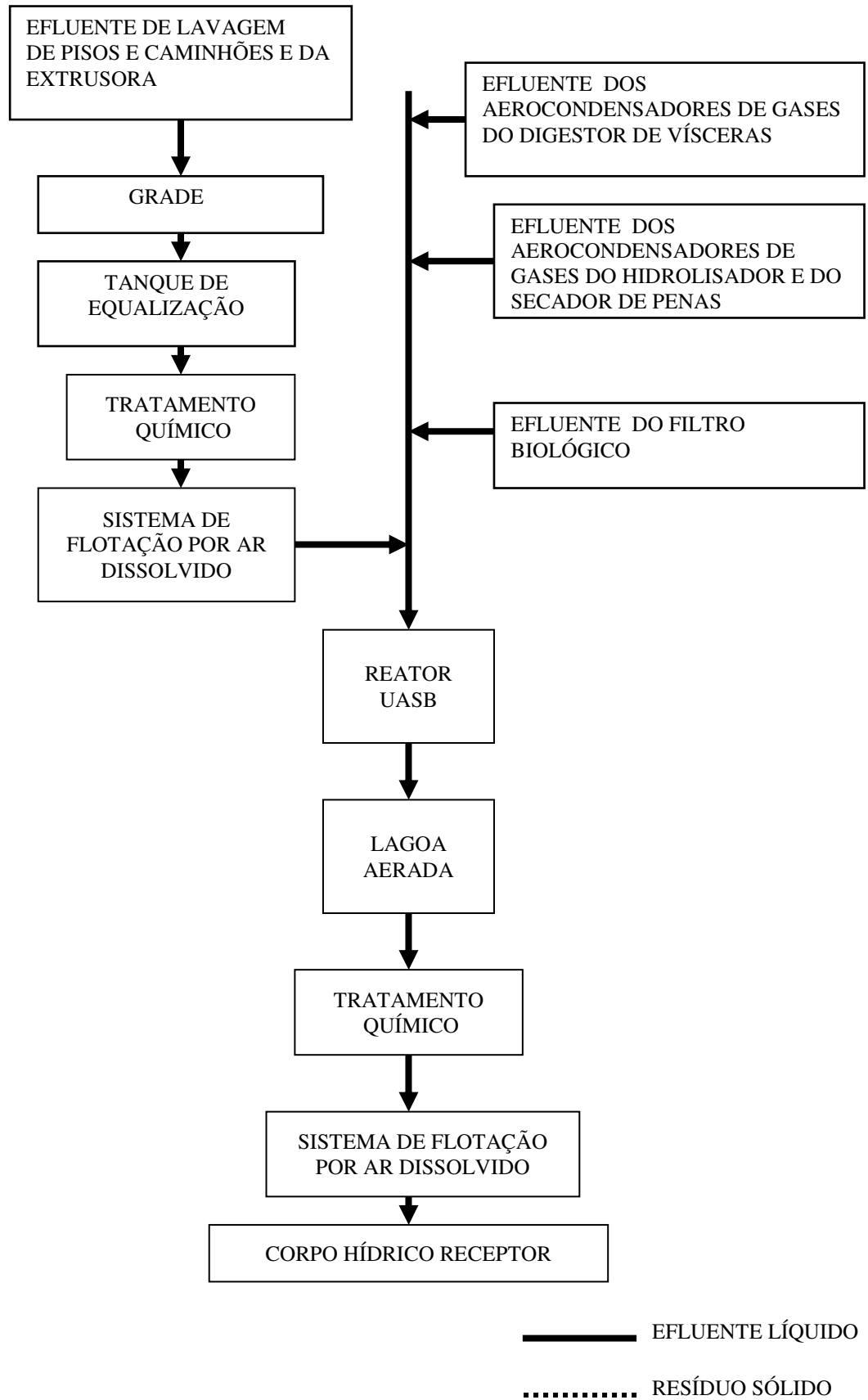


Figura 2 – Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes líquidos da INCOFAP.

3.3. Processos de nitrificação e desnitrificação

A descoberta dos efeitos negativos causados pelo lançamento inadequado de águas residuárias ricas em compostos nitrogenados no meio ambiente, e a consequente adoção de legislações mais restritivas, levaram ao desenvolvimento de tecnologias de tratamento capazes de realizar a remoção do nitrogênio presente em águas residuárias, adequando-as ao lançamento no ambiente.

Os compostos nitrogenados podem ser removidos da água residuária por uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos. Os processos biológicos são considerados mais efetivos e, relativamente, mais baratos, motivos pelos quais os processos biológicos vêm sendo amplamente adotados nos sistemas de tratamento visando à remoção de nitrogênio de águas residuárias (Ahn, 2006).

Os sistemas tradicionais de tratamento de águas residuárias foram desenvolvidos para remoção de matéria orgânica, dessa forma, a necessidade de remoção biológica de compostos nitrogenados levou à realização de adaptações nos sistemas tradicionais. O processo de nitrificação e desnitrificação (Figura 3) em duas etapas sequenciais foi o precursor no desenvolvimento de novas técnicas de remoção.

A nitrificação é um processo que ocorre em dois estágios oxidativos sequenciais, sendo o primeiro denominado nitrificação, em que há a conversão de amônia a nitrito (Equação 1). O segundo estágio é a nitratação, na qual ocorre a conversão do nitrito formado a nitrato (Equação 2).

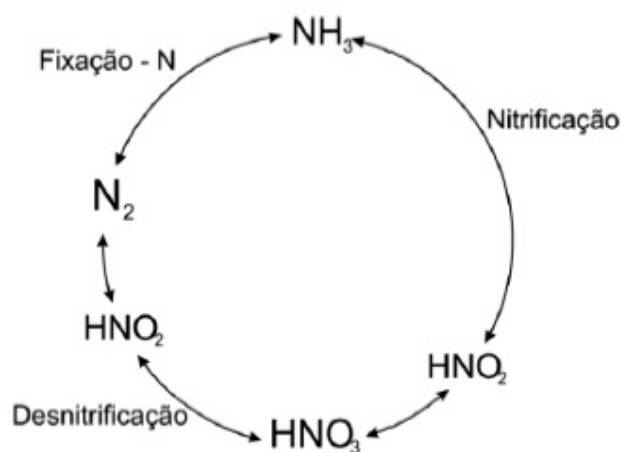
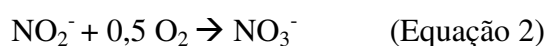
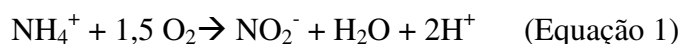


Figura 3-Ilustração do ciclo tradicional do nitrogênio (Ahn, 2006).



As bactérias responsáveis por cada estágio utilizam a amônia ou nitrito como fonte de energia e o oxigênio molecular como acceptor final de elétrons, enquanto o dióxido de carbono é utilizado como fonte de carbono. Dessa forma, o processo de nitrificação como um todo se caracteriza por ser estritamente aeróbio, implicando, estequiometricamente, uma demanda de 4,57 g de oxigênio para a oxidação completa de 1,0 g de nitrogênio na forma N-NH_4^+ , sendo ideal a manutenção de valores de oxigênio dissolvido superiores a $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (EPA, 1993).

O processo de conversão da amônia a nitrito é caracterizado pelo consumo de alcalinidade. Segundo Metcalf e Eddy (2014) para cada 1,0 mg de amônia oxidada são necessários 7,14 mg de alcalinidade na forma de CaCO_3 . Em casos em que o substrato não apresenta alcalinidade suficiente para o processo de nitrificação, faz-se necessária a adição de substâncias alcalinizantes, uma vez que a redução do pH para valores abaixo de 7,0 leva a queda nas taxas de nitrificação em, cerca de, 50% do valor ótimo (Ahn, 2006; EPA, 1993).

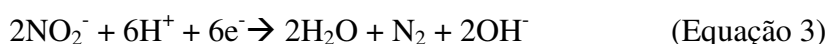
Além da concentração de oxigênio dissolvido no meio, do pH e da alcalinidade, a nitrificação também sofre interferências de parâmetros como a temperatura, a presença de inibidores orgânicos e inorgânicos, o tempo de detenção celular e a razão entre a concentração de carbono presente no meio e a concentração de nitrogênio (EPA, 1993).

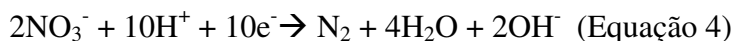
O processo de nitrificação ocorre em um intervalo preferencial de temperatura entre 4 e 45°C , sendo 35°C a temperatura ótima para as *Nitrossomonas* e entre $35\text{-}42^\circ\text{C}$ o valor ideal para as *Nitrobacter* (EPA, 1993).

A razão entre a concentração de carbono orgânico biodegradável e a concentração de nitrogênio é considerada um dos fatores críticos que influenciam o desenvolvimento dos sistemas de nitrificação e desnitrificação (EPA, 1993).

Chiu *et al.* (2007) e Hooper *et al.* (1997) observaram que a operação de um sistema em baixa relação C/N, leva ao acúmulo de N-NO_2^- e N-NO_3^- ocasionado pela predominância da nitrificação, e, com o aumento dessa relação, os componentes nitrogenados intermediários são consumidos, indicando a ocorrência da desnitrificação.

A desnitrificação compreende a redução dos compostos oxidados de nitrogênio (NO_2^- e NO_3^-) a nitrogênio gasoso ($\text{N}_{2(\text{g})}$), na qual os elétrons originados da matéria orgânica, compostos reduzidos de enxofre ou hidrogênio molecular são transferidos para os compostos oxidados de nitrogênio, que exercem a função de aceptores finais de elétrons, levando à produção de nitrogênio gasoso (equações 3 e 4). Dessa forma, o processo de desnitrificação é classificado como anóxico (Schmidt *et al.*, 2003).





A conversão dos compostos oxidados de nitrogênio a nitrogênio gasoso pode ser realizada por bactérias quimiorganotróficas, litoautotróficas e fotoautotróficas além de alguns fungos (Ahn, 2006; Schimdt *et al.*, 2003), sendo que os principais representantes são os microrganismos gram-negativos das classes alfa e beta das Proteobactérias, como *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Paracoccus* e *Thiobacillus*, responsáveis pelo processo de desnitrificação heterotrófica (Rittman e Mccarty, 2001).

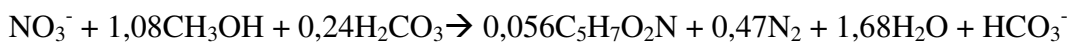
Os processos apresentados nas equações 3 e 4 demonstram que ao contrário do que ocorre na nitrificação, há produção de alcalinidade na desnitrificação, sendo que, estequiometricamente, 3,57 mg de alcalinidade na forma de CaCO_3 são produzidas a cada 1,0 mg de N-NO_3^- reduzido a nitrogênio gasoso, recuperando metade da alcalinidade consumida no processo de nitrificação (EPA, 1993).

Os sistemas convencionais de tratamento de águas residuárias visando à remoção de nitrogênio caracterizam-se pela aplicação da nitrificação e desnitrificação heterotrófica de forma sequencial, que pode ser obtida pela segregação em unidades aeradas e anóxicas, respectivamente, ou em ciclos de operação, com e sem aeração, em um mesmo reator.

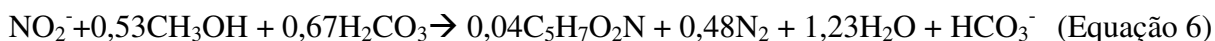
No processo de desnitrificação heterotrófica ocorre a bioconversão das formas oxidadas de nitrogênio (NO_2^- e NO_3^-) em nitrogênio gasoso. Em tal processo, os microrganismos heterotróficos utilizam os compostos oxidados como aceptores finais de elétrons e a matéria orgânica como fonte de energia na cadeia respiratória.

Diversos compostos orgânicos podem ser utilizados como doadores de elétrons e de carbono no processo de desnitrificação heterotrófica, entre eles o metanol, acetato, glicose, etanol (Ahn, 2006). Apenas alguns compostos aromáticos não servem como doadores de elétrons para o processo de desnitrificação, por necessitarem do oxigênio para a quebra do anel aromático (EPA, 1993).

As equações 5 e 6 apresentam exemplos da conversão do nitrato e nitrito, respectivamente, utilizando metanol como doador de elétrons.



(Equação 5)



A desnitrificação heterotrófica caracteriza-se por ser menos suscetível à inibição ao se comparar com a nitrificação. No entanto, os principais fatores interferentes na desnitrificação são a concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, pH, alcalinidade, inibidores e limitações no processo de difusão em reatores de leito fixo (EPA, 1993).

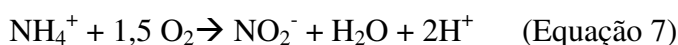
A desnitrificação ocorre em temperaturas entre 10 e 30°C, enquanto, em relação ao pH, valores inferiores a 6,0 e superiores a 8,0 provocam uma queda na taxa de desnitrificação. O processo também é inibido em concentrações de oxigênio dissolvido superiores a 1,0mg.L⁻¹ (Surampalli *et al.*, 1997).

3.3.1. Nitrificação parcial

Nas últimas décadas, diversos estudos foram realizados com o intuito de identificar os parâmetros de controle para favorecer a ocorrência da nitrificação e inibir a nitratação no processo de tratamento de águas residuárias.

A nitrificação parcial da amônia (Equação 7) apresenta como vantagens a redução de 25% no consumo de oxigênio na fase aeróbia, levando a uma economia de 60% na energia utilizada no processo. Além disso, há uma redução de, aproximadamente, 35% na produção de lodo no processo de nitrificação e a redução de 40% na demanda de DQO para desnitrificação via nitrito ao se comparar com a desnitrificação via nitrato (Turk e Mavinic, 1987; van Kempen *et al.*, 2001).

Por tais motivos os processos de remoção biológica de nitrogênio que se utilizam da nitrificação parcial vêm ganhando cada vez mais importância, pois apresentam menores custos operacionais.



Os principais interferentes apontados para o processo de nitrificação parcial são a concentração de oxigênio dissolvido, pH, concentração de amônia livre, inibição por ácido nitroso livre (Kornaros *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2009; Sinha e Annachhatre, 2007).

A inibição por amônia livre vem sendo apontada como o principal fator inibidor da nitrificação parcial. Segundo Anthonisen *et al.* (1976), a elevada concentração de amônia livre produz um efeito inibitório tanto para as bactérias oxidadoras de amônia quanto para as oxidadoras de nitrito, sendo estas mais sensíveis à elevação na concentração de amônia livre.

As *Nitrosomonas* podem sofrer inibição na presença de amônia livre em concentrações entre 10 e 150 mg.L⁻¹, enquanto o efeito inibitório para as *Nitrobacter* ocorre em concentrações superiores a 0,1 mg.L⁻¹ (Anthonisen *et al.*, 1976).

Para valores de pH inferiores a 7,5, o principal fator de inibição passa a ser o ácido nitroso livre (Prakasam e Loehr, 1972). Anthonisen *et al.* (1976) encontraram que valores de

ácido nitroso entre 0,2 e 2,8 mg.L⁻¹ eram suficientes para provocar a inibição da nitrificação parcial.

Bae *et al.* (2002) avaliaram fatores que proporcionassem o acúmulo de nitrito em um reator operado em batelada alimentada. Os autores verificaram que o acúmulo de nitrito foi desprezível em pH próximo a 7, e favorecido em pH com valores entre 8 e 9. Resultado similar foi obtido por Villaverde *et al.* (1997), que relataram máxima atividade das bactérias oxidantes de N-amoniaco em pH 8,5.

Outro parâmetro de grande importância para a nitrificação parcial é a concentração de oxigênio dissolvido. Park *et al.* (2009) realizaram uma análise utilizando curvas MSC (Mínima Concentração de Substrato) para verificação dos limites operacionais que favorecem o acúmulo de nitrito. Os autores variaram a concentração de oxigênio dissolvido, pH, amônia livre e ácido nitroso livre. Como resultado, obtiveram que a concentração de OD deve ser mantida abaixo de 1,0 mg.L⁻¹ para favorecer as bactérias oxidadoras de amônia. Tal valor é próximo a concentração de 1,3 mg.L⁻¹ recomendada por Yoo *et al.* (1999) para a máxima nitrificação.

Ruiz *et al.* (2003) relataram que o máximo acúmulo de nitrito em um reator contínuo com agitação mecânica, ocorreu em concentração de OD igual a 0,7 mg.L⁻¹, corroborando com a análise realizada por Park *et al.* (2009).

3.3.2. Desnitrificação autotrófica

A desnitrificação autotrófica apresenta como característica a utilização de elementos como hidrogênio ou compostos reduzidos de enxofre (HS⁻, H₂S, S₂O₃²⁻, S₄O₆⁻ ou SO₃²⁻), para fornecimento de energia, e, compostos inorgânicos como fonte de carbono (CO₂ ou HCO₃⁻) (Ahn, 2006; Schmidt *et al.*, 2003).

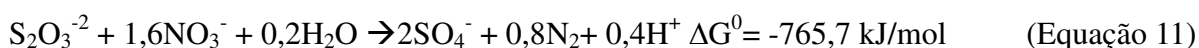
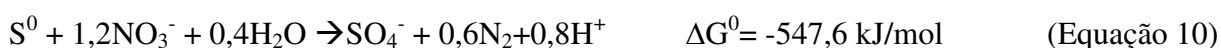
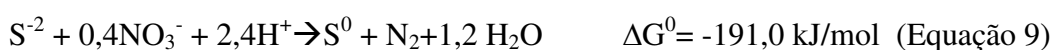
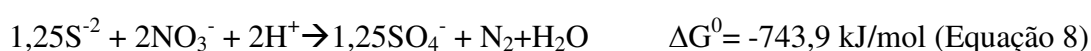
Por não depender do tipo e da concentração de carbono orgânico, a desnitrificação autotrófica apresenta-se como uma alternativa interessante para a área de saneamento, uma vez que as taxas de desnitrificação heterotrófica apresentam grande variação para os diferentes tipos de águas residuárias e de condições ambientais (Breisha, 2010).

A desnitrificação autotrófica apresenta menor produção de biomassa, e, conseqüentemente, menor produção de lodo, representando menores custos nos processos de pós-tratamento do lodo (Rijn e Schreier, 2006).

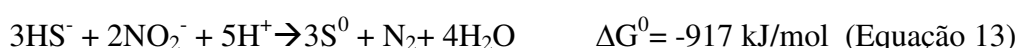
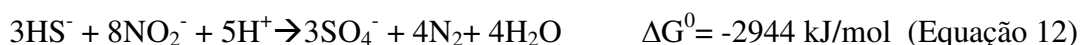
A desnitrificação autotrófica utilizando compostos reduzidos de enxofre merece atenção especial, uma vez que no processo de remoção de compostos de nitrogênio existe a

possibilidade de interação destes dois elementos em vários níveis do tratamento (Hulshoff Pol *et al.*, 1998).

Em tal processo, o nitrato é reduzido por meio das bactérias oxidadoras de enxofre, como *Thiobacillus denitrificans* e *Thiomicrospira denitrificans* (Zhang *et al.*, 1999), e, simultaneamente, utilizam uma variedade de compostos inorgânicos reduzidos de enxofre como doadores de elétrons para a desnitrificação em reações termodinamicamente favoráveis, como pode ser visualizado nas equações 8 a 11 (Beristain-Cardoso *et al.*, 2006; Manconi *et al.*, 2007; Reyes-Ávila *et al.*, 2004; Sierra-Alvarez *et al.*, 2007).



Mahmood *et al.* (2007) estudaram a desnitrificação via nitrito utilizando sulfetos como doadores de elétrons, e, como resultado, o processo apresentou-se mais favorável do ponto de vista termodinâmico ao se comparar com a desnitrificação autotrófica via nitrato (equações 12 e 13).



Mahmood *et al.* (2007) avaliaram o potencial da remoção simultânea de sulfeto e nitrito de águas residuárias sintéticas em um reator anóxico de fluxo ascendente, como resultado obtiveram velocidades máximas de remoção de sulfeto e nitrito de, respectivamente, 13,82 kgS.m⁻³.d⁻¹ e 16,31 kgN.m⁻³.d⁻¹ para o TDH de 0,10 d, e, uma eficiência de remoção de nitrito de 75% para uma relação S/N estequiométrica. Os autores ainda relataram eficiência de remoção de nitrito de 78% para altas concentrações de substrato (1920 mgN-NO₂⁻.L⁻¹ e 2265 mgS-STD.L⁻¹).

Moraes *et al.* (2012) também constataram a viabilidade do processo de desnitrificação autotrófica por oxidação de sulfeto ao operar um reator vertical de leito fixo tratando esgoto sanitário sintético. Os autores obtiveram eficiência de remoção de nitrato de 84% para relação S/N estequiométrica.

Os compostos reduzidos de enxofre, caso dispostos inadequadamente, podem representar grandes impactos ambientais, em função da sua toxicidade no meio aquático, da liberação de odores e do poder corrosivo. Dessa forma, a conversão desses compostos em sulfato e enxofre elementar, ocorrida na desnitrificação autotrófica, representa um ganho na qualidade final do efluente, já que o sulfato pode ser descartado diretamente nos corpos receptores (Manconi *et al.*, 2007), e, o enxofre elementar pode ser removido fisicamente do efluente para reúso (Janssen *et al.*, 1999).

3.4. Tecnologias não convencionais para remoção biológica de nitrogênio em águas residuárias

O processo convencional de remoção de nitrogênio apresenta como característica o desenvolvimento lento, uma vez que as taxas de crescimento dos microrganismos envolvidos são baixas, além do processo apresentar baixo rendimento, sendo recomendável apenas para o tratamento de águas residuárias com baixa concentração de nitrogênio.

Diante de tal aspecto, nos últimos anos, diversos processos de remoção de nitrogênio foram desenvolvidos, com destaque para a nitrificação parcial, desnitrificação por bactérias nitrificantes, oxidação anaeróbia da amônia (ANAMMOX), além de sistemas que se caracterizam pela combinação de processos, como a nitrificação e desnitrificação simultâneas (Ahn, 2006).

Dentre as novas tecnologias para remoção biológica de nitrogênio, as que apresentam maior destaque são SND (nitrificação e desnitrificação simultâneas), SHARON (*Single-reactor High-Activity Ammonium Removal Over Nitrite*), ANAMMOX (*Anaerobic Ammonia Oxidation*), CANON (*Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite*), OLAND (*Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification*), nitrificação e desnitrificação por via curta. À exceção da SND, o processo básico para todas essas tecnologias é a nitrificação parcial da amônia, uma vez que utilizam o nitrito como substrato ou intermediário.

As tecnologias de interesse para o presente trabalho serão apresentadas em itens individuais, ao passo que as demais que não apresentaram aplicações no presente estudo, mas estão relacionadas aos processos de remoção de nitrogênio baseadas na nitrificação parcial, serão apresentadas em um item conjunto.

3.4.1. Nitrificação e Desnitrificação simultâneas

O estudo da nitrificação e da desnitrificação simultâneas (SND) passou a ganhar importância a partir da década de 1980, quando foram verificadas perdas de nitrogênio não esperadas, como as perdas acima de 80% de nitrogênio inorgânico identificadas por Irvine *et al.* (1987) operando um reator em bateladas sequenciais.

Ainda no mesmo período, foram constatadas perdas de nitrogênio em diversos sistemas contínuos em escala real de unidades de contato biológico e em reatores de leito fixo e fluxo ascendente (Moriyama *et al.*, 1990). Desde então, diversos estudos confirmaram a possibilidade de ocorrência da nitrificação e desnitrificação simultâneas em um único reator (Holman e Wareham, 2005).

A SND caracteriza-se pela ocorrência da nitrificação e da desnitrificação em um único reator, diferindo do processo tradicional empregado no tratamento de águas residuárias visando à remoção de nitrogênio, no qual os dois estágios eram realizados em unidades separadas.

Tal característica vem tornando a SND cada vez mais atrativa aos cientistas e engenheiros da área de saneamento, uma vez que além de apresentar taxas de remoção de nitrogênio similares ao processo convencional, permite, em sistemas contínuos, a eliminação do segundo tanque, destinado ao processo anóxico, promovendo uma economia do ponto de vista construtivo e uma simplificação operacional (Munch *et al.*, 1996; Pochana e Keller, 1999; Yoo *et al.*, 1999).

Ainda em sistemas operados em bateladas sequenciais, que consistem em apenas um reator, além de diminuir o espaço requerido, a SND pode reduzir o tempo necessário para a completa nitrificação e desnitrificação (Munch *et al.*, 1996).

O mecanismo prevalecente no processo SND ainda não é bem determinado, de acordo com Munch *et al.*(1996) há dois tipos de fenômenos envolvidos no processo, sendo um de natureza física e outra biológica.

A abordagem física, e considerada convencional, explica que a SND ocorre devido à ocorrência de gradientes de oxigênio dissolvido no interior dos flocos microbiológicos ou biofilmes, sendo tal gradiente gerado por limitações de difusão. Dessa forma, são criadas microzonas anóxicas no centro do floco ou biofilme que permitem as bactérias heterotróficas nitrificantes produzirem gás nitrogênio pelo caminho convencional. A Figura 4 ilustra o ambiente gerado em um floco ou biofilme pelas limitações de difusão.

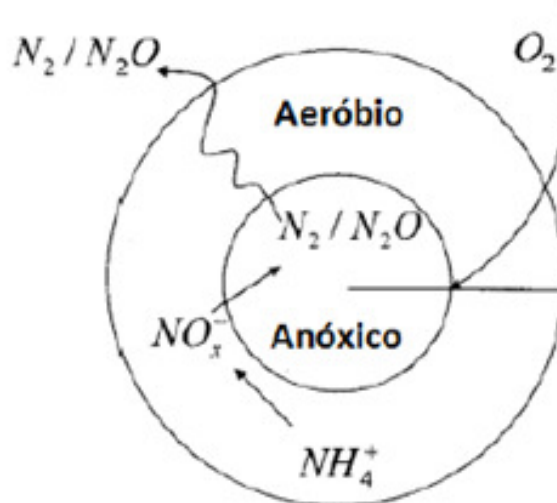


Figura 4 - Esquema de um floco de lodos ativados com regiões aeróbias e anóxicas (Zeng *et al.*, 2003).

A abordagem biológica ainda apresenta divergências em seu conceito, segundo Munch *et al.* (1996), a abordagem biológica está baseada na descoberta de bactérias aeróbias desnitrificantes atuando como as nitrificantes heterotróficas. Também foi verificada a ocorrência da nitrificação em condições totalmente anaeróbias.

Em contrapartida, de acordo Holman e Wareham (2005), há duas explicações microbiológicas distintas. A primeira assume que os microrganismos responsáveis pela desnitrificação durante a fase anóxica são capazes de continuar reduzindo nitrogênio por um período não definido de tempo. A segunda hipótese é que a variedade fisiológica das bactérias desnitrificantes é maior do que a estudada até o momento, apresentando microrganismos autotróficos responsáveis pela SND.

Pochana e Keller (1999), com base em estudos previamente realizados, definiram os três principais parâmetros interferentes no processo SND, destacando a disponibilidade de carbono biodegradável, a concentração de oxigênio dissolvido e o tamanho do floco. Com o intuito de verificar o efeito da variação de tais parâmetros, os autores realizaram experimentos específicos para avaliação de cada interferente. Para atingir tal objetivo, operaram um reator em bateladas sequenciais (SBR) alimentado com efluente de uma lagoa anaeróbia tratando água residuária proveniente de um abatedouro bovino.

A análise da interferência da disponibilidade de carbono biodegradável foi realizada por meio da alteração da relação DQOT/NTK do afluente ao reator, variando de 5 a 20, razão considerada suficiente para a ocorrência da desnitrificação. No entanto Pochana e Keller (1999) verificaram baixa remoção de nitrogênio, atribuída à baixa concentração de DQO

solúvel e a limitação da DQO particulada biodegradável no afluyente pré-tratado anaerobiamente.

Ainda foi observado que a adição de DQO prontamente biodegradável, na forma de acetato, levou a um significativo aumento da atividade SND no sistema.

Conforme o experimento realizado por Pochana e Keller (1999), com o intuito de verificar a interferência do tamanho dos flocos no processo SND, foi verificado que a redução do diâmetro médio do floco do lodo ativado de 80 para 40 μm resultou na redução da remoção de nitrogênio via SND de 52% para 21%. Tal observação foi atribuída ao menor volume disponível no interior do floco para a ocorrência da desnitrificação em ambiente anóxico.

Pochana e Keller (1999) avaliaram o efeito da variação da concentração de oxigênio dissolvido na massa líquida do reator na remoção de nitrogênio e observaram que elevadas concentrações de OD provocaram a inibição do processo de desnitrificação, constatada pelo acúmulo de nitrito e nitrato no reator. Verificaram também, que em baixas concentrações de OD, a nitrificação foi desacelerada e a desnitrificação incrementada.

Dessa forma, o oxigênio dissolvido é considerado um parâmetro limitante para o processo, sendo que a nitrificação se estabelece sem limitações em concentrações acima de 2,0 mg.L^{-1} . Em contrapartida, valores menores que 0,2 mg.L^{-1} provocam a redução da atividade nitrificante (Bliss e Barnes, 1986; Painter, 1977).

Munch *et al.* (1996) definiram que a concentração de oxigênio dissolvido para que a taxa de nitrificação seja igual à desnitrificação, deve assumir valores próximos a 0,5 mg.L^{-1} .

Liu *et al.* (2010) também observaram uma queda significativa na taxa de desnitrificação em concentrações de OD na faixa de 1,0 a 1,2 mg.L^{-1} , operando um canal de oxidação visando o estabelecimento da nitrificação e desnitrificação simultâneas. Tal observação indicou a inibição da desnitrificação provocada pelo aumento da concentração de OD.

No processo de tratamento de águas residuárias contendo compostos reduzidos de enxofre visando à remoção de nitrogênio, é possível que se estabeleça a remoção de nitrogênio integrada ao ciclo do enxofre. Tal processo ocorre por meio da atividade de bactérias desnitrificantes autotróficas, capazes de reduzir nitrito e nitrato a nitrogênio gasoso, utilizando compostos reduzidos de enxofre (HS^- , H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{6-}$ ou SO_3^{2-}) como doadores de elétrons e compostos inorgânicos como fonte de carbono (Manconi *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 1999).

A remoção de nitrogênio pela desnitrificação autotrófica é uma via interessante para sistemas operando com baixa disponibilidade de matéria orgânica, pois utiliza compostos inorgânicos no processo de remoção.

Moraes (2012) estudou a aplicação da nitrificação e desnitrificação autotrófica acoplada à oxidação de sulfeto em um reator em batelada alimentada sequencial com afluente proveniente de reator UASB tratando esgoto sanitário sintético. Como resultado, obteve eficiências médias de nitrificação e desnitrificação de, respectivamente, 85,7% e 53,0%, relatando dificuldade em estabelecer a desnitrificação via nitrito em função da toxicidade deste composto aos organismos desnitrificantes instalados no reator.

A presença de concentrações elevadas de sulfetos em águas residuárias pode provocar alterações nos processos de nitrificação e desnitrificação simultâneas, uma vez que estudos realizados indicaram o efeito inibitório para as bactérias desnitrificantes heterotróficas (Knowles, 1982; Schönharting *et al.*, 1998) e microrganismos quimiolitotróficos (Gommers *et al.*, 1988; Sublette *et al.*, 1998).

Nesse aspecto, cabe destacar a complexidade dos efluentes de fábricas de ração animal (setor da INCOFAP), formados por sangue, gordura, pelos, penas, pedaços de carne, vísceras, urina, excrementos e microrganismos (Jian e Zhang, 1999). Tais efluentes apresentam elevadas concentrações de compostos reduzidos de enxofre, em função da quebra de proteínas (Jeganathan *et al.*, 2006).

Beristain-Cardoso *et al.* (2006) realizaram bio-ensaios em batelada e observaram a redução em 21 vezes da taxa de desnitrificação, variando a concentração de sulfeto de 2,5 a 10 mM (80 a 320 mg.L⁻¹) e concentração de N-NO₃⁻ fixa em 8 mM (112 mg.L⁻¹).

Em condições aeróbias e em pH neutro, o sulfeto é rapidamente oxidado, formando como produto principal o sulfato por ser a forma mais estável do enxofre (Madigan *et al.*, 2006). Tal reação é catalisada pelas bactérias oxidadoras de enxofre, representando uma demanda por oxigênio no sistema, podendo ocasionar um efeito competitivo com as bactérias nitrificantes caso a quantidade de oxigênio seja limitante.

Em função da atratividade da SND para remoção de nitrogênio presente em águas residuárias, nos últimos anos diversos autores operaram sistemas de nitrificação e desnitrificação simultâneas, concluindo que se trata de uma tecnologia viável para o tratamento. A Tabela 2 apresenta o resumo dos resultados obtidos em trabalhos realizados com esse tipo de concepção.

Tabela 2- Resumo de resultados obtidos em sistemas de tratamento de águas residuárias ricas em nitrogênio baseados na SND (Adaptado de Santos, 2014).

| Tipo de reator | OD (mg.L ⁻¹) | TDH (horas) | Água residuária | DQO afluente (mg.L ⁻¹) | Eficiência de remoção de DQO (%) | Eficiência de remoção de NT(%) | C/N ótima | Autores |
|---|-----------------------------|-------------|---|--|--|--------------------------------------|--------------|------------------------------|
| Canal de oxidação | 1,0-1,2 | 6-12 | Esgoto doméstico | 371 | 86-94 | 60-70 | 9 | Liu <i>et al.</i> (2010) |
| Leito estruturado com aeração intermitente | 2,0 -3,5 | 12 | Esgoto sanitário sintético | 364 | 89 | 82 | 11,6 | Moura <i>et al.</i> (2012) |
| Leito estruturado com aeração intermitente | - | 72 | Efluente de fábrica de ração animal diluído | 810 | 91,8 | 93,3 | 4,03 | Wosiack <i>et al.</i> (2013) |
| Leito estruturado com aeração intermitente | - | 11,2 | Água residuária sintética com elevado teor proteico | 489 | >90 | 84,6 | 2,9 | Santos <i>et al.</i> , 2016. |
| Leito estruturado com aeração intermitente | - | 24 | Efluente de reator UASB de abatedouro de aves | 418 | > 88 | 62 | 2,47 | Barana <i>et al.</i> , 2013 |

Continua.

Tabela 2 - Resumo de resultados obtidos em sistemas de tratamento de águas residuárias ricas em nitrogênio baseados na SND (continuação), (Adaptado de Santos, 2014).

| Tipo de reator | OD (mg.L ⁻¹) | TDH (horas) | Água residuária | DQO afluente (mg.L ⁻¹) | Eficiência de remoção de DQO (%) | Eficiência de remoção de NT(%) | C/N Ótima ¹ | Autores |
|---|-----------------------------|-------------|-------------------------------|--|--|--------------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Reator de fluxo contínuo e leito móvel | 3,0 -4,0 | 10 | Esgoto sanitário sintético | 1500 | 95,7 | 72,4 | 13,4 | Fu <i>et al.</i> (2010) |
| Reator de membrana interna | 1,0 | 12 | Esgoto sanitário sintético | 406 | 90 | 73 | 9,59 | Meng <i>et al.</i> (2008) |
| Reator de Bateladas Sequenciais (SBR) | 0,64-0,68 | 24 | Efluente sintético | 1320 | - | 98,7* | 11,1 | Chiu <i>et al.</i> (2007) |
| Reator de membrana modificado (MBR) | - | 36 | Esgoto sanitário sintético | 2000 | 95 | 90 | 9,3 | Fu <i>et al.</i> (2009) |
| Leito estruturado com aeração intermitente | 2,5-3,5 | 12 | Esgoto sanitário | 492 | 90 | 80 | 11,3 | Moura (2014) |

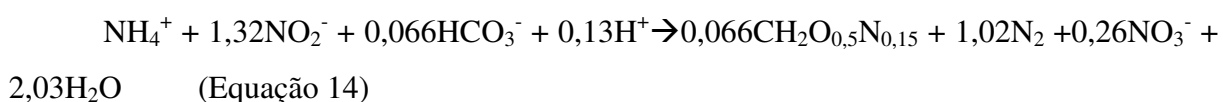
*Em termos de eficiência de nitrogênio amoniacal.

¹ Em termos de DQO/NTK.

3.4.2. ANAMMOX

A oxidação anaeróbia da amônia (ANAMMOX) é um processo litoautotrófico de conversão biológica realizada pelas bactérias do grupo *Planctomycete*, as quais são capazes de oxidar a amônia em ambiente anaeróbio, utilizando o nitrito como aceptor final de elétrons, levando à formação de nitrogênio gasoso (Ahn, 2006; Breisha, 2010).

Os microrganismos ANAMMOX ainda são capazes de utilizar o CO₂ como fonte de carbono e o nitrito como doador de elétrons para a produção de material celular (Jetten *et al.*, 1997; Madigan *et al.*, 2006; van der Graaf *et al.*, 1996). A Equação 14 apresenta o balanço de massa do processo, tendo como base a utilização de uma cultura enriquecida de bactérias ANAMMOX (Strous *et al.*, 1997).



Em função da utilização do nitrito (NO₂⁻) como aceptor final de elétrons, o processo ANAMMOX necessita da nitritação prévia da amônia, podendo ocasionar a competição entre as bactérias autotróficas ANAMMOX e as bactérias desnitrificantes heterotróficas (Iamamoto, 2006). Outro aspecto que representa um fator de competição é a conversão de 10% do nitrogênio de entrada em nitrato (NO₃⁻) que estimula a atividade das bactérias desnitrificantes (Ahn, 2006).

O processo também sofre a interferência do oxigênio dissolvido em função da competição com as bactérias aeróbias. Strous *et al.* (1997) observaram que o processo ANAMMOX sofre inibição temporária para OD inferior a 0,2 mg.L⁻¹, no entanto valores entre 0,2-1,0 mg.L⁻¹ provocam a inibição completa do processo.

Podem ser citados como os principais interferentes e parâmetros de controle do processo ANAMMOX a inibição por substrato, inibição por matéria orgânica, concentração de oxigênio dissolvido, alcalinidade e temperatura.

Dapena-Mora *et al.* (2007) verificaram uma queda em 50% da atividade quando a concentração do N-amoniacoal era de 770 mgN.L⁻¹, no entanto observaram que o verdadeiro fator de inibição foi a amônia livre.

A presença de nitrito em elevadas concentrações também foi identificada em diversos estudos como fator crítico para a estabilidade do processo ANAMMOX e apontada como responsável pela inibição severa do processo.

As concentrações de nitrito apresentadas pelos estudos como inibitórias apresentam grande divergência em função das condições operacionais de cada experimento, uma vez que diferentes estratégias de operação podem levar a melhor ou pior proteção e adaptação dos microrganismos (Egli *et al.*, 2003). No entanto, concentrações de nitrito acima de 100 mg.L^{-1} podem ser consideradas como situações de alerta, necessitando intervenção para evitar a inibição do processo ANAMMOX (Jin *et al.*, 2012).

A inibição por concentração elevada de matéria orgânica apresenta dois mecanismos distintos. O primeiro mecanismo é a competição entre as bactérias heterotróficas e as ANAMMOX, aquelas apresentam maior velocidade de crescimento e conseqüentemente maior taxa de consumo de substrato, utilizando o nitrito como aceptor final de elétrons. Dessa forma, por ausência de substrato, as bactérias ANAMMOX são eliminadas do sistema (Chamchoi *et al.*, 2008). O segundo mecanismo de inibição é a alteração de rota metabólica das bactérias ANAMMOX que passa a utilizar a matéria orgânica como substrato ao invés de amônia e nitrito (Molinuevo *et al.*, 2009).

Chamchoi *et al.* (2008) buscaram avaliar a relação DQO/N responsável por tal inibição, para isso operaram três reatores UASB, variando a DQO entre 100 e $400 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$. Como resultado, os autores verificaram que a supressão da atividade ANAMMOX ocorreu com a relação DQO/N maior ou igual a 2,0.

Strous *et al.* (1997) ainda verificaram que a faixa de temperatura ideal para o processo ANAMMOX é de 20 a 43°C , apresentando desempenho ótimo em $40 \pm 3^\circ\text{C}$.

Outro aspecto de grande importância para o processo ANAMMOX é a alcalinidade, uma vez que o íon bicarbonato é a fonte de carbono para a síntese celular (Equação 14). A alcalinidade ainda reduz as mudanças de pH no decorrer da reação e evita a formação de intermediários tóxicos que possam inibir a atividade das bactérias ANAMMOX (Scheeren *et al.*, 2011).

O processo ANAMMOX ainda se caracteriza pelo crescimento lento das bactérias associadas, necessitando um longo período de partida do sistema, além da inclusão de um sistema eficiente para separação de sólidos e a operação com elevados tempos de detenção celular (Jetten *et al.*, 1997).

Ao se comparar com o processo convencional de remoção de nitrogênio, o ANAMMOX permite a redução de 100% do consumo de carbono orgânico biodegradável e de até 50% no consumo de oxigênio, representando menores custos operacionais (Breisha, 2010). Além disso, o processo apresenta maior taxa de remoção de nitrogênio e menor necessidade de espaço (Jetten *et al.*, 2005; Joss *et al.*, 2009; van der Star *et al.*, 2007).

3.4.3. Outras tecnologias

Nesse item serão abordadas as tecnologias SHARON, CANON e OLAND, baseadas na nitrificação parcial da amônia, objeto de interesse do presente trabalho.

O processo SHARON é aplicado em reatores de mistura completa sem retenção de biomassa. Nesse processo a oxidação da amônia é interrompida no primeiro estágio da nitrificação (conversão da amônia a nitrito) por meio de elevadas temperaturas (30 - 40 °C), uma vez que em tais condições as bactérias oxidadoras de amônia crescem significativamente mais rápido do que as oxidadoras de nitrito, e, em função do tempo de retenção hidráulica e celular não se diferenciarem, as bactérias oxidadoras de nitrito são “lavadas” do sistema, impedindo a oxidação a nitrato (EPA, 2007).

O sistema CANON baseia-se na nitrificação parcial da amônia seguida da oxidação anóxica do nitrogênio amoniacal, no entanto, essas duas etapas são realizadas em um único reator, sob aeração, diferentemente do sistema adotado no processo ANAMMOX (Schmidt *et al.*, 2003).

O CANON é caracterizado por duas etapas sequenciais, iniciando-se com a oxidação da amônia a nitrito pelas bactérias nitrificantes que consomem o oxigênio e criam as condições anóxicas necessárias ao posterior processo ANAMMOX. Tal processo envolve a cooperação das *Nitrossomonas* como microrganismos aeróbios e as *Planctomycetes* como bactérias anaeróbias durante todo o processo (Ahn, 2006; Schmidt *et al.*, 2003).

O desenvolvimento das duas culturas é possível em condições com concentrações de oxigênio dissolvido limitadas, verificando-se que as bactérias ANAMMOX são inibidas em concentrações de oxigênio dissolvido acima de 0,5% da saturação do ar (Strous *et al.*, 1997).

Os sistemas de tratamento baseados no sistema CANON para remoção de nitrogênio apresentam menores taxas de aplicações volumétricas, em termos de nitrogênio, ao se comparar com os sistemas ANAMMOX e também para reatores de alta taxa dedicados a nitrificação. No entanto, torna-se um processo atrativo, pois apenas um reator é necessário, simplificando as unidades operacionais do sistema de tratamento (Ahn, 2006).

O processo OLAND fundamenta-se, assim como os processos ANAMMOX e CANON, na remoção do nitrogênio em duas etapas, apresentando as reações catalisadas por culturas enriquecidas de bactérias nitrificantes autotróficas (Verstraete e Philips, 1998).

Ainda segundo Verstraete e Philips (1998), a primeira etapa caracteriza-se pela nitrificação parcial da amônia, de forma que o produto final é o nitrito. Tal condição é obtida

com a adição controlada de oxigênio, e, devido à quantidade restrita de aceptores de elétrons, na segunda etapa há o consumo do nitrito gerado para a oxidação do restante da amônia, levando à geração de nitrogênio gasoso como produto final.

3.5. Modelagem da qualidade da água aplicada a corpos hídricos superficiais

Segundo Orlob (1983) o desenvolvimento dos modelos de qualidade da água foi estimulado pela necessidade do controle da poluição das principais fontes de água doce e para garantir a proteção da saúde pública. Dessa forma, os engenheiros sanitaristas foram levados a examinar quantitativamente as respostas físicas, químicas e biológicas dos corpos hídricos ao aporte de nutrientes inseridos ao ambiente aquático de forma natural ou antropogênica.

Diante desse contexto, na década de 1920, Streeter e Phelps (1925) realizaram um estudo das fontes de poluição do rio Ohio nos Estados Unidos e dos impactos causados na qualidade da água superficial e, como resultado, foi desenvolvido um dos primeiros modelos matemáticos de qualidade da água, considerado o precursor dos subsequentes.

Os modelos podem ser usados para avaliar o impacto causado ao ambiente aquático por uma fonte de poluição já estabelecida ou por uma fonte potencial, além de auxiliar no entendimento das relações entre os componentes bióticos e abióticos em um sistema aquático (Riecken, 1995).

A modelagem representa uma ferramenta de grande importância na gestão dos recursos hídricos. No caso brasileiro, a instituição de padrões de qualidade para emissão de efluentes, pela CONAMA nº 430/2011, e as ferramentas da Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei nº 9.433/1997), como o enquadramento de recursos hídricos e a outorga pelo uso da água, levaram a necessidade, por parte de órgãos ambientais e usuários, de verificação e avaliação de impactos causados por fontes de poluição e a capacidade de autodepuração do corpo receptor.

Nesse sentido, os modelos matemáticos são capazes de simular condições reais, dentro de uma faixa de incerteza, permitindo a elaboração de alternativas de gerenciamento dos recursos hídricos (Tucci, 2005).

Grande parte dos modelos desenvolvidos são matemáticos, que se caracterizam por uma ou mais equações que se relacionam com parâmetros e variáveis de entrada para quantificar as saídas desejadas, baseadas em simplificações do sistema real. Tais modelos podem ser classificados em diferentes critérios (Chapra e Reckhow, 1983; Reckhow e Chapra, 1983 *apud* Riecken, 1995):

- Empíricos ou mecânicos: os modelos empíricos baseiam-se, principalmente, em dados experimentais, buscando o ajuste de um conjunto de dados em detrimento de uma análise aprofundada de princípios teóricos. Em contrapartida, os modelos mecânicos apresentam como sustentação a representação matemática dos princípios teóricos;
- Simulação ou otimização: os modelos de simulação, como o próprio nome destaca, tem como intuito simular o funcionamento do sistema aquático, já os modelos de otimização buscam maximizar ou minimizar uma função de interesse;
- Estático ou dinâmico: tal classificação descreve se um modelo é dependente ou não do tempo. Os modelos estáticos caracterizam-se pelo comportamento constante ao longo do tempo, enquanto os modelos dinâmicos apresentam variações no tempo;
- Parâmetros aglomerados ou distribuídos: os modelos classificados como de parâmetros aglomerados são modelos nos quais se assume a uniformidade das condições ao longo do sistema modelado. Os modelos de parâmetros distribuídos baseiam-se na adoção de condições variáveis no espaço em uma ou mais dimensões ao longo do sistema;
- Determinístico ou estocástico: os modelos determinísticos utilizam valores esperados para todos os parâmetros e variáveis, enquanto os estocásticos aplicam funções de densidade de probabilidade para estimar os parâmetros e/ou variáveis necessárias;
- Seção transversal ou longitudinal: os modelos de seção transversal descrevem o comportamento entre diferentes casos, ao contrário dos longitudinais que descrevem o comportamento para um único caso.

O desenvolvimento dos modelos de qualidade da água esteve intimamente relacionado com a expansão da capacidade computacional e com o aperfeiçoamento das técnicas matemáticas, especialmente dos métodos numéricos. O modelo de Streeter–Phelps esteve restrito em seu uso até a década de 1950, uma vez que a necessidade de soluções analíticas complexas inviabilizava a aplicação da modelagem em estudos.

Após tal período, o desenvolvimento computacional e de métodos para a solução simultânea de conjuntos de equações algébricas e equações diferenciais, aliados à necessidade de avaliação dos benefícios gerados pelo avanço nas tecnologias de tratamento de águas residuárias, levaram à aplicação das ciências computacionais para a solução dos problemas analíticos, possibilitando então o avanço na modelagem da qualidade da água (Orlob, 1983).

Desde então, diversos modelos de qualidade da água foram desenvolvidos, com diferentes aplicações, com diferenciações na complexidade da modelagem matemática, na quantidade de variáveis de entrada e de saída.

Os modelos não são capazes de apresentar uma solução definitiva para um problema, pois apresentam incertezas inerentes ao processo de modelagem, dessa forma, o modelo ideal é dependente dos objetivos do estudo, dos custos de aplicação, das limitações para coleta de dados, do tempo de resposta e, principalmente, da representatividade do sistema alcançada pelo modelo (Riecken, 1995).

Alguns dos principais modelos desenvolvidos para a modelagem de qualidade da água serão brevemente apresentados a seguir.

- Streter-Phelps: O modelo é considerado o precursor dos demais modelos de qualidade da água, com apresentação em 1925. Tal modelo foi desenvolvido para rios com escoamento permanente e uniforme, com o objetivo principal de avaliar o decaimento de oxigênio do corpo hídrico, apresentando que a alteração na concentração de oxigênio dissolvido é resultado do consumo do mesmo por oxidação bioquímica da matéria orgânica suspensa e dissolvida e da adição de OD provocada pela transferência de massa na interface ar-água. As variáveis simuladas são o OD e a DBO (Orlob, 1983).
- CE-QUAL-RIV1: O modelo foi desenvolvido para simular as condições transientes de qualidade da água associadas a escoamentos instáveis, como ocorrem em corpos hídricos com estruturas para regularização de vazão. É composto por dois componentes de modelagem unidimensional, sendo um hidrodinâmico e outro de qualidade da água. O resultado da modelagem hidrodinâmica é utilizado como entrada do modelo de qualidade da água, apresentando como variáveis de simulação a temperatura, OD, DBO, nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, nitrato, ortofosfato fosforoso, coliformes, ferro dissolvido e manganês dissolvido, além de considerar a presença de algas e macrófitas na modelagem (Riecken, 1995).
- CE-QUAL-W2: Assim como o CE-QUAL-RIV1, o modelo apresenta uma modelagem hidrodinâmica que fornece parâmetros e/ou variáveis de entrada ao modelo de qualidade de água, porém, nesse caso trata-se de um modelo bidimensional, que prevê variações verticais e longitudinais dos constituintes da água e dos processos hidrodinâmicos ao longo do tempo de simulação. O modelo de qualidade da água é capaz de simular o comportamento da temperatura, sólidos em suspensão inorgânicos,

fosfato, amônio, nitrato/nitrito, DBO, OD, COT, alcalinidade, algas, bactérias, coliformes, ferro total, dentre outros (Souza, 2006).

- **QUAL2E:** O modelo assume que os principais mecanismos de transporte, advecção e dispersão, são significantes apenas na direção principal do fluxo, sendo aplicável para canais dendríticos com bom grau de mistura. A modelagem pode ser realizada para condições estacionárias ou dinâmicas, possibilitando o estudo de impactos de lançamentos de efluentes, a identificação da magnitude e das características de uma fonte de poluição não pontual, além de verificar o comportamento de uma variável de interesse ao longo do tempo. O Qual2E permite a simulação de diversas variáveis, como, OD, DBO, temperatura, clorofila a, nitrogênio orgânico, amônia, nitrito, nitrato, fósforo orgânico, fósforo dissolvido, coliformes, constituintes não conservativos arbitrários e três constituintes conservativos (Riecken, 1995).
- **QUAL2K :** O modelo Qual2K é uma atualização do modelo Qual2E, mantendo a característica de unidimensionalidade e a simulação em fluxo constante não uniforme. As principais diferenças estão na maior quantidade de variáveis e reações abrangidas, e, pela possibilidade de divisão do curso d'água em trechos com comprimentos e características hidráulicas distintas. As variáveis passíveis de simulação são ainda mais vastas ao se comparar com o Qual2E, com destaque para o OD, DBO rápida, DBO lenta, temperatura, clorofila a, nitrogênio orgânico, amônia, nitrito, nitrato, fósforo orgânico, fósforo inorgânico, sólidos suspensos inorgânicos, condutividade, constituintes não conservativos arbitrários e constituintes conservativos (Chapra, 2008).
- **MIKE 11:** Consiste em um conjunto de módulos que se caracterizam pela modelagem unidimensional do escoamento e da qualidade da água, assumindo que as condições de escoamento são homogêneas. Os módulos de qualidade da água apresentam seis níveis de complexidade, variando desde uma modelagem simples do decaimento de oxigênio e OD com a consideração da reaeração e temperatura até modelos que consideram a demanda nitrogenada no decaimento do OD e também a interferência do material dissolvido e particulado. As simulações abrangem o OD, nutrientes, metais pesados, eutrofização e sedimentos (Cox, 2003).
- **WASP:** Tal modelo apresenta grande versatilidade por apresentar a possibilidade de modelagem uni, bi e tridimensional. O mesmo é composto por dois sub-modelos de transporte, um é responsável pela simulação do ciclo do fósforo, nitrogênio,

fitoplâncton, matéria carbonácea, OD e as interações dessas variáveis com a camada de lodo. O outro módulo realiza a simulação do transporte e da transformação de substâncias tóxicas. O modelo ainda conta com um módulo hidrodinâmico para fornecimento das vazões e volumes (Lindenschmidt, 2006).

- QUASAR: Trata-se de um modelo dinâmico de escoamento e de qualidade da água, que apresenta como fundamento a divisão do corpo hídrico em reatores em série, os quais são determinados em função de características de interesse (ex.: alterações nas características hidráulicas do rio, ponto de lançamento de efluente). Em cada trecho considera-se a ocorrência de decaimento químico e biológico, sendo que a saída de um trecho fornece as características de entrada do consecutivo, permitindo a simulação de nitrato, amônia livre e ionizada, OD, DBO, pH, temperatura e qualquer material conservativo ou inerte em solução (Whitehead *et al.*, 1997; Riecken, 1995).

3.6. Modelo de Streeter-Phelps

O modelo desenvolvido por Streeter e Phelps (1925) é considerado o ponto inicial da modelagem de qualidade da água de recursos hídricos superficiais, servindo, desde então, como base para o desenvolvimento de diversos modelos (Orlob, 1983; Riecken, 1995; Cox, 2003).

Segundo Streeter e Phelps (1925), a condição de um corpo hídrico poluído é resultado do balanço entre as fontes de oxigênio e a demanda gerada pela matéria orgânica incorporada ao recurso hídrico, sendo que a alteração na concentração de oxigênio dissolvida está intimamente relacionada às alterações bioquímicas, uma vez que na presença de oxigênio, bactérias oxidadoras são capazes de provocar a oxidação progressiva da matéria orgânica biodegradável, estabilizando-a.

Em condições experimentais, Streeter e Phelps (1925) verificaram que a oxidação da matéria orgânica ocorre conforme uma reação de primeira ordem, na qual a taxa de oxidação bioquímica da matéria orgânica é proporcional à concentração de matéria orgânica remanescente (medida em termos de DBO), sendo representada pela Equação 15.

$$L = L_0 \times e^{K_1 \times t} \quad (\text{Equação 15})$$

Em que:

L: demanda bioquímica de oxigênio remanescente em determinado instante (mg.L^{-1});

L_0 : demanda bioquímica de oxigênio no instante $t=0$ (mg.L^{-1});

K_1 : coeficiente de desoxigenação (d^{-1});

t: tempo (d).

O coeficiente de desoxigenação é um parâmetro de grande importância na reação de oxidação da matéria orgânica, uma vez que retrata a velocidade de consumo do oxigênio dissolvido, sendo determinado pelas características da matéria orgânica, temperatura e presença de substâncias inibidoras (Von Sperling, 2014).

Ainda no balanço do oxigênio, deve-se levar em conta, além da demanda, o fenômeno de reaeração do corpo hídrico, o qual permite que haja uma contínua troca de moléculas entre o meio líquido e o gasoso. Tal troca se estabilizará quando a concentração de saturação do gás no líquido for alcançada (Von Sperling, 2014).

Streeter e Phelps (1925) apresentaram que a redução do déficit de OD, por reaeração, é diretamente proporcional ao valor do déficit de OD (Equação 16).

$$D = D_0 \times e^{-K_2 \times t} \quad (\text{Equação 16})$$

Sendo:

D: déficit de oxigênio dissolvido, que representa a diferença entre a concentração de oxigênio dissolvido e a concentração de saturação do mesmo (mg.L^{-1});

D_0 : déficit inicial de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1});

K_2 : coeficiente de reaeração (d^{-1});

t: tempo (d).

O coeficiente de reaeração apresenta uma maior influência no balanço de oxigênio ao se comparar ao coeficiente de desoxigenação, pois é suscetível a maiores variações em função das características hidráulicas do corpo hídrico que influenciam a turbulência do escoamento, não se caracterizando por um valor constante para uma dada temperatura (Streeter e Phelps, 1925; Von Sperling, 2014).

A aplicação da conceituação proposta no estudo do rio Ohio nos Estados Unidos permitiu que Streeter e Phelps (1925) propusessem um modelo para a obtenção do perfil do oxigênio dissolvido de um curso d'água (Equação 17) que serviu de base teórica para o desenvolvimento de diversos modelos de qualidade da água (Cox, 2003).

$$C_t = C_s - \left\{ \frac{K_1 \times L_0}{K_2 - K_1} \times (e^{-K_1 \times t} - e^{-K_2 \times t}) + (C_s - C_0) \times e^{-K_2 \times t} \right\} \quad (\text{Equação 17})$$

Com:

C_s : concentração de saturação de oxigênio (mg.L^{-1});

C_t : concentração de oxigênio em um determinado tempo (mg.L^{-1}).

Como limitações, o modelo de Streeter-Phelps aplica-se somente a condições aeróbias, além de não considerar a demanda bentônica e a sedimentação da matéria orgânica no balanço

do oxigênio dissolvido. A reoxigenação é contemplada apenas com o efeito advectivo do transporte de massa, não incluindo a reoxigenação proveniente da fotossíntese. Outro aspecto importante é a não consideração de ciclos de nutrientes na modelagem, como do nitrogênio e fósforo (Tucci, 2005).

O modelo de Streeter-Phelps apresenta como principal vantagem a simplicidade de aplicação, partindo de uma modelagem baseada em reações com cinética de primeira ordem, com facilidade na obtenção de solução analítica. Além disso, caracteriza-se pela menor necessidade de parâmetros e dados de entrada, viabilizando a aplicação em locais em que há dificuldade no monitoramento do recurso hídrico, seja por aspectos técnicos ou econômicos (Von Sperling, 2007).

Por tais motivos, o modelo de Streeter-Phelps foi e ainda é muito utilizado para a avaliação de impactos provocados pelo lançamento de efluentes em corpos hídricos e previsão da alteração da qualidade da água em função de lançamentos futuros propostos.

O modelo apresenta-se como ferramenta para avaliar a viabilidade ambiental de instalação de um empreendimento conforme a legislação vigente, fornecendo respostas como o perfil de oxigênio dissolvido ao longo do curso d'água, o ponto crítico de menor concentração de OD e a identificação do local em que o corpo hídrico retorna às condições desejadas (Von Sperling, 2014).

Para o tratamento de águas residuárias com características similares à utilizada no presente trabalho, não há estudos definitivos, em função da elevada concentração de nitrogênio e baixa concentração de matéria orgânica, que dificulta o estabelecimento do processo convencional de remoção de nitrogênio. Dessa forma, faz-se necessário o estudo de tecnologias alternativas para a remoção de nitrogênio, explorando diferentes vias dos processos de nitrificação e desnitrificação. É nesse contexto que o presente trabalho está inserido.

Como alternativa para o tratamento, é proposto o reator baseado no processo SND com biomassa imobilizada e submetido à aeração contínua. Tal sistema é capaz de garantir maior tempo de retenção celular, importante para sistemas tratando águas residuárias com elevada complexidade. Além disso, o processo SND permite a manutenção de menores concentrações de OD ao se comparar com o tratamento convencional, aspecto de grande importância para redução de custos operacionais em reatores de escala real.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Água residuária

A avaliação da remoção simultânea de nitrogênio e matéria orgânica em um único reator foi realizada com o efluente do reator UASB da empresa INCOFAP, cuja atividade é a fabricação de ração animal a partir de resíduos de abatedouros de aves, conforme apresentado no item 3.2.

Nas fases 1 e 2 o afluente foi caracterizado pela composição de 20% (V/V) de efluente do reator UASB da empresa INCOFAP diluído em 80% de água de torneira. No entanto, foram diferenciadas pela alcalinidade afluente, sendo adicionado na Fase 1 bicarbonato de sódio equivalente a relação estequiométrica para ocorrência da nitrificação, considerando a concentração de N-amoniaco igual a 200 mgN.L⁻¹. Para a Fase 2, a adição foi realizada com o intuito de se obter excesso de alcalinidade.

Na Fase 3 a água residuária afluente era composta por 10% do efluente do UASB (V/V) somado a 90% de água de torneira. Para essa condição, a alcalinidade ainda foi mantida em excesso.

A opção por operar as fases 2 e 3 teve como objetivo verificar o efeito do excesso de alcalinidade nos processos de nitrificação e desnitrificação simultâneas, com foco na nitrificação parcial, uma vez que a elevação do pH para valores superiores à 8,0 e concentrações de N-amoniaco superiores a 5 mgN.L⁻¹ são apontadas na literatura como fatores de favorecimento para o processo (Bae *et al.*, 2002; Turk e Mavinic, 1989; Villaverde *et al.*, 1997).

A redução da concentração da água residuária da INCOFAP no afluente da Fase 3 foi realizada para verificação do efeito da redução da carga orgânica afluente no processo de desnitrificação.

A Tabela 3 apresenta a caracterização do afluente ao sistema para as três fases de operação.

Tabela 3 - Caracterização do afluente diluído para as três fases de operação.

| Parâmetro | Fase 1 | Fase 2 | Fase 3 |
|--|---------------|---------------|---------------|
| DQO Total afluente (mg O₂.L⁻¹) | 219 ± 103 | 159 ± 72 | 43 ± 26 |
| DQO Filtrada afluente (mg O₂.L⁻¹) | 89 ± 40 | 102 ± 27 | 38 ± 20 |
| N-NH₄⁺ afluente(mgN.L⁻¹) | 231 ± 40 | 192 ± 55 | 124 ± 26 |
| N-NTK (mgN.L⁻¹) | 315 ± 53 | 255 ± 67 | 146 ± 18 |
| Alcalinidade afluente(mgCaCO₃.L⁻¹) | 1545 ± 337 | 3404 ± 267 | 1250 ± 113 |
| Tempo de operação(dia) | 62 | 75 | 47 |
| TDH(h) | 24,6 ± 1,0 | 24,0 ± 2,2 | 24,2 ± 1,8 |
| Vazão(L.h⁻¹) | 0,25 ± 0,01 | 0,26 ± 0,02 | 0,25 ± 0,02 |
| Carga Carbonácea aplicada (kgDQO.m⁻³.dia⁻¹) | 0,087 | 0,102 | 0,038 |
| Carga nitrogenada aplicada (kgN.m⁻³.dia⁻¹) | 0,307 | 0,249 | 0,144 |
| Relação DQO/N | 0,28 | 0,41 | 0,26 |

4.2. Reator de leito fixo e fluxo contínuo ascendente com baixa aeração

O sistema proposto apresenta como unidade de tratamento um reator de leito fixo e fluxo contínuo ascendente submetido à baixa aeração, adaptado da concepção de Moura (2011), em trabalho desenvolvido no Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP) para o tratamento de água residuária sintética simulando esgoto sanitário após o tratamento preliminar.

A diferença entre o reator proposto e o concebido por Moura (2011) é que no último, a aeração era realizada de forma intermitente, atingindo o ambiente anóxico necessário para a desnitrificação no período em que a aeração permanecia desligada.

No presente trabalho, partiu-se da hipótese de manutenção do ambiente anóxico durante todo o período no interior do biofilme, uma vez que o reator foi operado com introdução de baixa aeração, ou seja, as baixas concentrações de oxigênio foram mantidas durante toda a operação, mantendo valores próximos à zero em função do consumo nas camadas externas do biofilme aderido.

O reator, de formato cilíndrico, foi fabricado em acrílico, apresentando diâmetro interno de 14,5 cm e 80 cm de altura. A Figura 5 permite verificar o reator proposto para o tratamento, operado em condições mesofílicas, com temperatura de 30°C garantida por uma câmara com controle de temperatura.

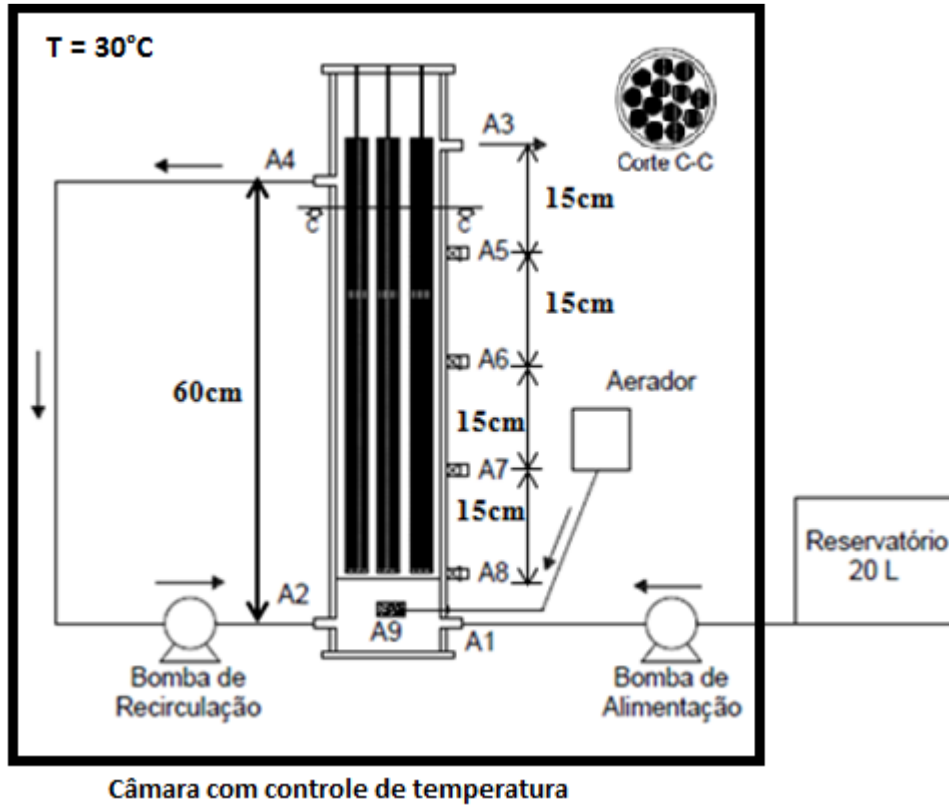


Figura 5 - Esquema das instalações experimentais (Adaptado de: Moura, 2011).

Na parte inferior, próximo ao fundo, localizam-se duas entradas, sendo uma de alimentação com afluente (A1) e outra de entrada da recirculação (A2). O reator apresenta duas saídas localizadas no topo para o descarte do efluente tratado (A3) e outra para a captação da bomba de recirculação (A4). As saídas intermediárias (A5 a A8) podem ser utilizadas para a realização de perfis transversais com o intuito de avaliar os processos envolvidos no tratamento da água residuária.

A imobilização da biomassa foi realizada por meio de 13 estruturas cilíndricas de poliuretano dispostas verticalmente no leito do reator.

A Tabela 4 apresenta o resumo das características físicas do reator proposto.

Ainda como equipamentos necessários ao funcionamento do sistema de tratamento proposto, foram utilizadas duas bombas, uma de diafragma, modelo ProMinentContact de vazão máxima de 19,0 L.h⁻¹, para alimentação com afluente e outra peristáltica, modelo Gilson Miniplus com vazão máxima de 1,8 L.h⁻¹, para recirculação do efluente.

Tabela 4 - Características físicas do reator proposto.

| Características do Reator | |
|----------------------------------|---------|
| Diâmetro | 14,5 cm |
| Altura | 80 cm |
| Volume total | 11,5 L |
| Volume útil ⁽¹⁾ | 6,1 L |

⁽¹⁾ O volume útil corresponde ao volume ocupado pelas espumas de poliuretano subtraído do volume total do reator.

O oxigênio foi fornecido ao sistema por um aerador de aquário modelo Regent 8500, com duas saídas de ar de vazão média de $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, controlado por duas válvulas de aquário tipo agulha para ajuste da injeção de ar no sistema. A difusão de ar para o meio líquido foi obtida por meio da utilização de duas pedras porosas, dispostas na base do reator (Figura 5).

O reator foi alimentado a cada dois dias, com o objetivo de evitar alterações na água residuária afluente por fermentação e possíveis interferências no funcionamento do sistema. Apenas aos finais de semana a alimentação foi preparada para três dias consecutivos, apresentando as alterações minimizadas pela manutenção do afluente sob refrigeração (4°C), e, pela não realização de análises nos dias posteriores a alimentação com o meio armazenado por mais de dois dias.

4.3. Material suporte

O material suporte utilizado no presente trabalho seguiu a concepção de Moura (2011), com a utilização de 13 estruturas cilíndricas de poliuretano, com comprimento de 60 cm e diâmetro médio de 3 cm. As estruturas cilíndricas foram fixadas no reator por meio de hastes de PVC e dispostas conforme o corte de seção transversal apresentado na Figura 5.

As espumas de poliuretano apresentam como benefícios em sua utilização o baixo custo, a formação de biofilmes com alta concentração de biomassa, além de ser um componente inerte ao processo, não reagindo com as substâncias da água residuária (Silva *et al.*, 2006).

Outro fator relevante na escolha é que a formação de biofilmes possibilita a ocorrência de gradiente de concentração de oxigênio dissolvido, com a redução da mesma no interior do biofilme, tal aspecto é significativo no processo de remoção de compostos nitrogenados em um único reator (Munch *et al.*, 1996).

4.4. Inóculo

O inóculo utilizado no estudo foi uma mistura (50% em volume) da biomassa proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves, com o lodo proveniente de um sistema de lodos ativados da estação de tratamento de águas residuárias da Fábrica de Motores da Volkswagen (São Carlos/SP)

O lodo anaeróbio foi escolhido por apresentar grande diversidade microbiana (Hirasawa, 2008) e por ser amplamente utilizado no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da EESC-USP em sistemas de tratamento visando à remoção de compostos nitrogenados (Moraes, 2012; Moura, 2011; Souza, 2011). Já o lodo aeróbio utilizado, caracterizava-se pela atividade nitrificante significativa (Barana *et al.*, 2013; Santos, 2014), importante para a partida do sistema visando à nitrificação e desnitrificação simultâneas.

4.5. Imobilização da biomassa

A imobilização da biomassa presente no inóculo foi realizada conforme metodologia apresentada por Zaiat *et al.* (1994). As hastes de poliuretano permaneceram em contato com o lodo macerado por 24 horas e, em seguida, foram instaladas no reator.

4.6. Fase de adaptação da biomassa

Após a imobilização da biomassa, conforme o método apresentado no item 4.5, e a adição das hastes de poliuretano no reator, foi iniciada a operação com o objetivo de promover o desenvolvimento das bactérias aeróbias nitrificantes, que apresentam baixas velocidades de crescimento.

Na fase de adaptação da biomassa, buscou-se manter a concentração de oxigênio dissolvido no sistema com valores entre 2,0 e 3,0 mg.L⁻¹, uma vez que concentrações de OD superiores a 2,0 mg.L⁻¹ são consideradas ideais para o desenvolvimento das bactérias nitrificantes (Ahn, 2006; EPA, 1993).

Nessa etapa o reator foi operado com o TDH de 24 horas. Tal fase foi mantida até que a concentração de N-amoniaco efluente se tornou inferior à concentração de N-nitrato efluente, indicando o estabelecimento da nitrificação do N-amoniaco.

4.7. Determinações analíticas

A avaliação do desempenho do reator quanto à remoção simultânea de compostos nitrogenados e de matéria orgânica foi realizada com base nas determinações analíticas em amostras afluentes e efluentes de alcalinidade, DQO, pH, nitrogênio total Kjeldahl (NTK), oxigênio dissolvido (OD), nitrogênio na forma amoniacal, nitrito e nitrato.

A Tabela 5 a seguir, apresenta os métodos que foram utilizados para as determinações analíticas citadas. Todas as determinações analíticas foram realizadas entre uma e três vezes por semana, em função do desempenho do reator.

Tabela 5 - Metodologias das determinações analíticas para avaliação do desempenho do reator.

| Determinações | Método | Referências |
|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Alcalinidade | Titulométrico | Ripley <i>et al.</i> (1986) |
| DQO | Colorimétrico | APHA (2005) |
| pH | Potenciométrico (Eletrodo de pH) | APHA (2005) |
| NTK | Kjeldahl | APHA (2005) |
| N-NH₄⁺ | Cromatografia iônica | APHA (2005) |
| N-NO₂⁻ | Cromatografia iônica | APHA (2005) |
| N-NO₃⁻ | Cromatografia iônica | APHA (2005) |
| OD | Método Luminescência | |

As análises de nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal foram realizadas em cromatógrafo de íons Dionex equipado com detector de condutividade e duas colunas diferentes (colunas IonPac[®] AG23 *Anion-Exchange Column* e IonPac[®] CG12A *Cation-Exchange Column*), operando em temperatura de 30 °C. Para a determinação dos ânions o fluxo adotado foi de 1,0 mL.min⁻¹ e a fase móvel foi a solução de cálcio e bicarbonato de cálcio (4,5 e 0,8 mM, respectivamente). Já para a determinação do nitrogênio amoniacal, a fase móvel foi solução de ácido sulfúrico concentrado (40 mM).

Em função do limite mínimo de detecção do método colorimétrico (50 mg.L⁻¹) adotado para determinação de DQO, adicionou-se solução de sacarose (1,03 g.L⁻¹) nas amostras e realizaram-se as leituras. Também se realizou a leitura de um branco com sacarose, possibilitando a correção dos valores obtidos para as amostras com sacarose.

A partir do dia 162 de operação, as determinações de N-nitrito e N-nitrato foram realizadas por métodos colorimétricos, sendo aquele o método SM 4500-NO₂⁻ B e este o SM 4500-NO₃⁻ B, referenciados em APHA (2005).

4.8. Procedimento experimental

Após a fase de adaptação da biomassa, que representou a fase de partida do reator, foi iniciada a operação e monitoramento do reator com objetivo de remover simultaneamente matéria orgânica e compostos nitrogenados.

A operação foi dividida em três etapas, todas apresentaram o TDH de 24 horas em virtude da complexidade da água residuária afluyente ao reator e da necessidade de remoção de compostos nitrogenados que demanda maior tempo de detenção, devido ao crescimento mais lento das bactérias nitrificantes.

Ainda nas três condições, a razão entre a vazão de recirculação e a vazão afluyente foi igual a 3, pois, segundo Moura (2014) operando o mesmo sistema, tal condição é suficiente para que seja atingida a mistura completa.

Para todas as fases de operação buscou-se a manutenção da concentração de OD em valores próximos a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, pois tal concentração é suficiente para manter a nitrificação sem forte inibição e permite a ocorrência da desnitrificação (Surampalli *et al.*, 1997; Yoo *et al.*, 1999; Yuan e Gao, 2010).

Como citado anteriormente, o consumo de OD na camada externa ao biofilme permitiria a presença de um meio anóxico no interior do biofilme mesmo com a aeração ligada continuamente.

A alcalinidade afluyente foi alterada entre as fases de operação. Na Fase 1, foi mantida concentração estequiométrica de alcalinidade para ocorrência da reação de nitrificação a N-nitrato, considerando concentração inicial de N-amoniaco de 200 mgN.L^{-1} , dessa forma foram adicionados $1000 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ na forma de bicarbonato de sódio. As fases 2 e 3 foram operadas com excesso de alcalinidade com adição de, respectivamente, $3000 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ e $800 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$.

A Figura 6 apresenta um resumo do procedimento experimental que foi adotado no presente trabalho.

As alterações das fases operacionais foram realizadas a partir do momento em que o sistema apresentou tendência de estabilidade quanto às concentrações efluentes das variáveis monitoradas.

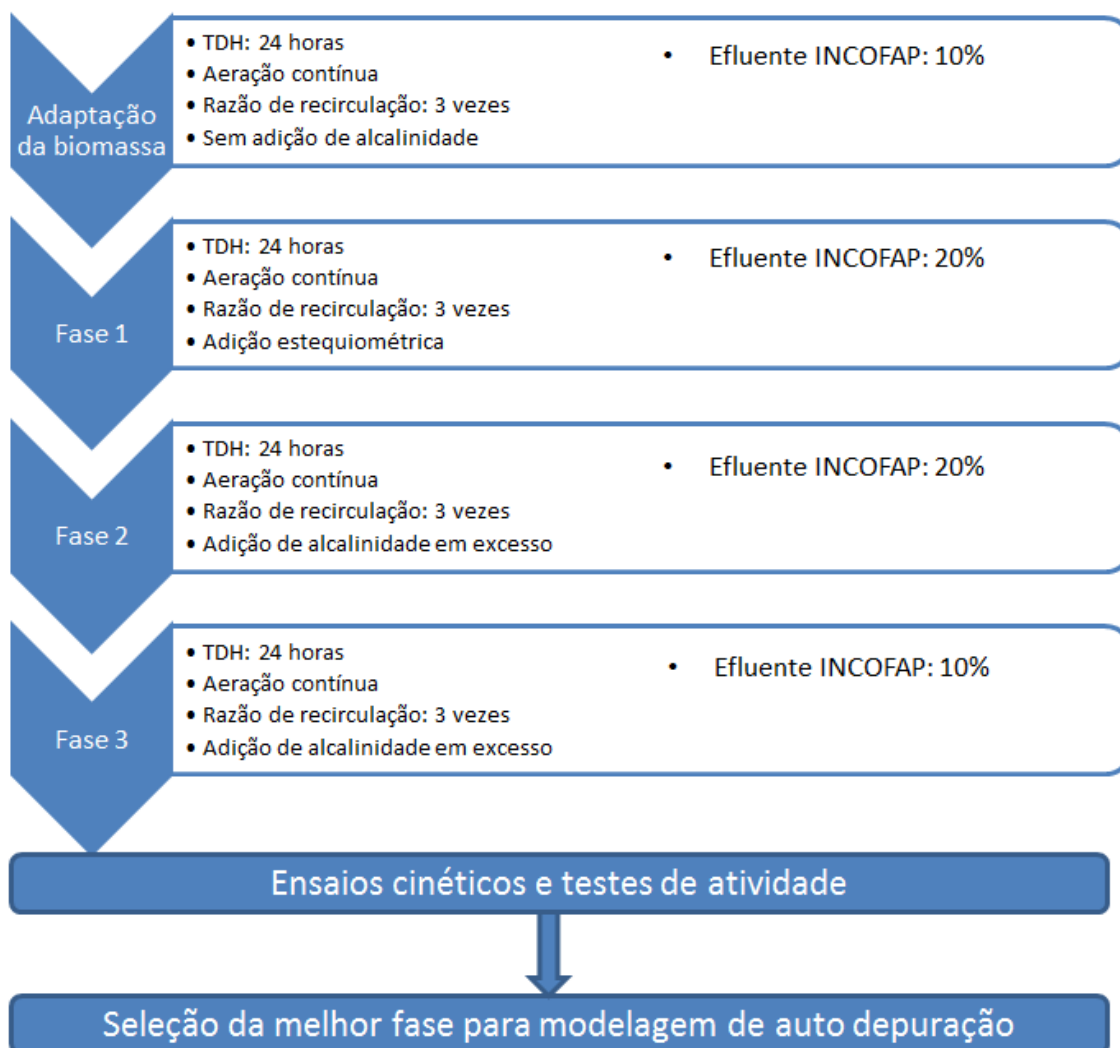


Figura 6 - Resumo do procedimento experimental adotado no projeto.

4.9. Ensaio cinéticos

Com a biomassa proveniente da última fase de operação foram realizados ensaios cinéticos para determinação das velocidades de nitrificação e desnitrificação, além do potencial heterotrófico. O final da Fase 3 foi escolhido por apresentar maior estabilidade dos processos envolvidos e permitir a retirada de massas expressivas de biomassa, que comprometeria a continuidade do experimento em fases intermediárias.

A modelagem cinética foi realizada com base na remoção de nitrogênio a partir do N-amoniacoal (Nitrificação via $N-NH_4^+$), N-nitrito (Nitrificação e desnitrificação via N-nitrito). A modelagem cinética do potencial heterotrófico utilizou como base a remoção de DQO.

Tais remoções foram obtidas por meio de perfis temporais de concentração do substrato no meio líquido ao longo do tempo, medidos experimentalmente.

Para as velocidades de nitrificação e de consumo de DQO (potencial heterotrófico) foi utilizado o modelo cinético de Monod, representado pela Equação 18.

$$r_s = r_{max} \times \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (\text{Equação 18})$$

Em que:

r_s : velocidade de consumo de substrato ($\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

r_{max} : velocidade máxima de consumo de substrato ($\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

C_s : Concentração de substrato (mg.L^{-1})

K_s : constante de saturação do substrato (mg.L^{-1})

Em condições em que uma baixa concentração de substrato é aplicada ao sistema, como no caso de tratamento biológico de águas residuárias, o modelo de Monod pode ser reescrito, para um modelo de primeira ordem, conforme a Equação 19, com o termo ($K_s + C_s$) representado por uma constante, denominada k_s^* .

$$\frac{dC_s}{dt} = r_s = \frac{r_{max}}{k_s^*} \times C_s \quad (\text{Equação 19})$$

Assumindo o crescimento de microrganismos invariável durante o período do ensaio, a velocidade máxima de consumo de substrato pode ser considerada constante. Dessa forma, torna-se possível obter uma constante aparente, $k_{ap}(\text{h}^{-1})$, e, como resultado a função de primeira ordem para o consumo de substrato pode ser escrita conforme apresentado na Equação 20.

$$C_s = C_0 \times e^{-k_{ap} \times t} \quad (\text{Equação 20})$$

Com:

t: tempo (h);

C_0 : concentração inicial de substrato (mgN.L^{-1});

Os ajustes dos dados foram realizados com o algoritmo Levenberg-Marquardt com o auxílio do software OriginPro 2016®.

Para o ensaio de desnitrificação heterotrófica, o modelo de Monod de primeira ordem não forneceu um bom ajuste aos dados obtidos, sendo o modelo de ordem zero mais adequado

para o conjunto de dados. Tal modelo caracteriza-se pela independência da velocidade da reação em relação à concentração de substrato. A Equação 21 apresenta a equação de decaimento do substrato para o modelo de Monod de ordem zero.

$$\frac{dC_s}{dt} = r_s = r_{max} = k_0 \quad (\text{Equação 21})$$

Em que:

k_0 : constante cinética de ordem zero ($\text{mgN.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

Integrando a Equação 21 é possível obter a expressão cinética de Monod de ordem zero, apresentada na Equação 22.

$$C_s = C_0 - k_0x(t - t_0) \quad (\text{Equação 22})$$

Em que:

t_0 : tempo inicial (h);

t : tempo (h);

De forma similar ao apresentado para a cinética de primeira ordem, o ajuste dos dados foi realizada com o apoio do software OriginPro 2016[®].

Os ensaios cinéticos foram realizados em duplicata e basearam-se na metodologia utilizada por Moura (2011), Moura (2014) e Santos (2014). Para tais ensaios foram utilizados reatores em batelada com a biomassa proveniente de porções de espuma retiradas aleatoriamente, com o objetivo de evitar a seleção de zonas eventualmente estratificadas da espuma.

Nos ensaios de nitrificação via N-amoniaco, nitrificação via N-nitrito e potencial heterotrófico foram utilizados frascos Duran de 250 mL, conforme apresentado na Figura 7. Nesse caso, em cada frasco adicionaram-se 3 cm de espuma, cortadas em 3 cilindros de 1 cm, sendo estes divididos em 4 parcelas aproximadamente iguais (Figura 7).

Para o ensaio cinético de desnitrificação heterotrófica optou-se pela utilização de um Duran de capacidade 500 mL, mantendo um *headspace* de 100 mL, além disso, foram adicionados 8 cm de espuma, divididos em 8 cilindros de 1 cm, e, os mesmos divididos em 4 partes aproximadamente iguais, de forma similar ao realizado para os ensaios de nitrificação.

As opções por maior volume e maior quantidade de espumas para o ensaio de desnitrificação heterotrófica foram realizadas para permitir maior volume de coleta de

amostras para as análises físico-químicas, além de propiciar maior rapidez no ensaio, uma vez que o reator na Fase 3 apresentou baixa eficiência de desnitrificação, indicando que o ensaio poderia demorar demasiadamente com a biomassa presente em apenas 3 cm de espuma.

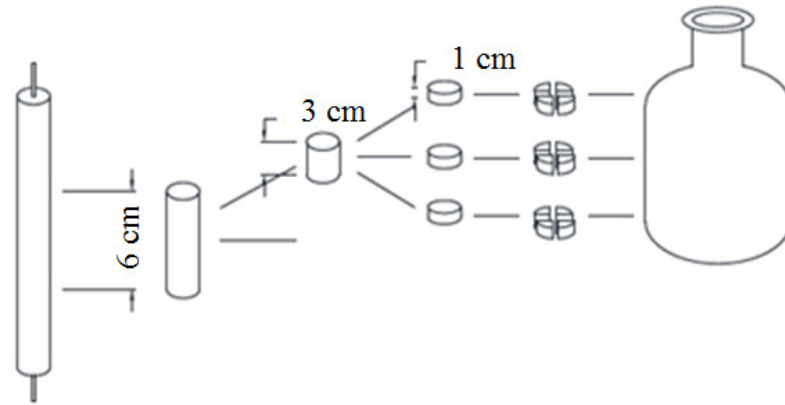


Figura 7 - Esquema de corte das espumas para os ensaios cinéticos de nitrificação e potencial heterotrófico.

A Figura 8 apresenta os esquemas dos reatores em batelada utilizados nos ensaios cinéticos.

Os ensaios de nitrificação e potencial heterotrófico ocorreram sob aeração contínua, já para o ensaio de desnitrificação, antes do início dos ensaios os frascos foram submetidos ao fluxo de N_2 por 10 minutos para garantir o ambiente anóxico durante o ensaio.

Em todos os ensaios realizados as soluções necessárias foram preparadas previamente, de forma que os ensaios puderam ser realizados logo após as coletas de amostras de espuma, propiciando a preservação da biomassa aderida.

Os parâmetros monitorados para todos os ensaios cinéticos estão destacados na Tabela 6.

Após a finalização dos ensaios, realizou-se a determinação dos sólidos suspensos de todos os frascos Duran. Para isso, as espumas utilizadas nos ensaios foram separadas e transferidas para tubos falcon (50 mL). Os sólidos foram extraídos com auxílio de água destilada e maceração com bastão de vidro. O volume de enxágue foi levado à centrífuga por 5 min e rotação de 3000 rpm, e, o precipitado foi colocado em uma cápsula, previamente calcinada, para secagem em estufa à 100°C, sendo posteriormente colocados em uma mufla à 500°C. As concentrações de SST, SSV e SSF foram obtidas pelas diferenças da massa da cápsula vazia, da cápsula após a estufa e da cápsula após a mufla.

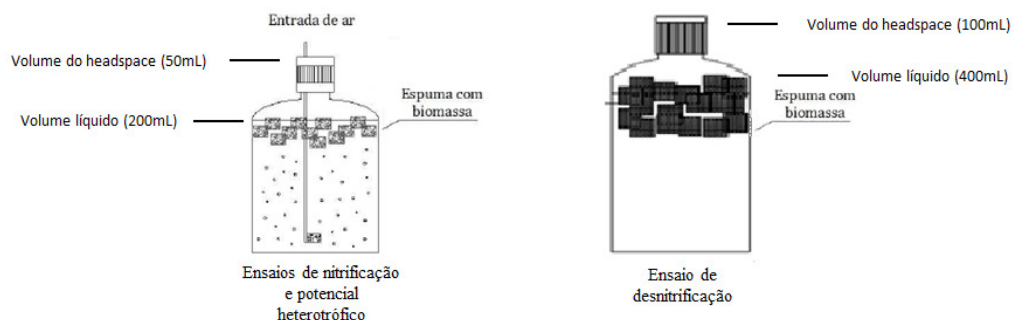


Figura 8- Esquemas dos reatores em batelada utilizados nos ensaios cinéticos.

Tabela 6 - Parâmetros monitorados nos ensaios cinéticos realizados.

| Parâmetro | Nitrificação via N-amoniacal | Nitrificação via N-nitrito | Potencial heterotrófico | Desnitrificação heterotrófica |
|-------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| N-nitrito | X | X | | X |
| N-nitrato | X | X | | |
| N-amoniacal | X | | | |
| DQO | | | X | X |

4.9.1. Ensaios de nitrificação via N-amoniacal e via N-nitrito

Para o ensaio de nitrificação via N-amoniacal foi preparado um meio com concentração de N-NH_4 igual a 30 mg.L^{-1} na forma de cloreto de amônio. O ensaio de nitrificação via N-nitrito contou com concentração de N-NO_2 igual a 25 mg.L^{-1} adicionado na forma de nitrito de sódio.

Ainda foram adicionados, nos dois ensaios, soluções de micronutrientes (2,5 mL) e macronutrientes (1 mL), com o intuito de tornar o meio propício para o metabolismo dos microrganismos envolvidos. Além dos nutrientes, também foi adicionado bicarbonato de sódio, em concentração de 1 g.L^{-1} para garantir a disponibilidade de carbono para os microrganismos nitrificantes.

A Tabela 7 e a Tabela 8 apresentam, respectivamente, a composição das soluções de macro e micronutrientes utilizadas.

Tabela 7 - Composição da solução de macronutrientes (Torres, 1992).

| Componentes | Concentração (g.L⁻¹) |
|--------------------------------------|--|
| NaCl | 100 |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 2,8 |
| MgCl ₂ .6H ₂ O | 1,8 |

Tabela 8 - Composição da solução de micronutrientes (Torres, 1992).

| Componentes | Concentração (g.L⁻¹) |
|---|--|
| Ácido Nitriloacético(NTA) | 12,8 |
| FeCl ₃ .6H ₂ O | 1,35 |
| MnCl ₂ .4H ₂ O | 0,1 |
| CoCl ₂ .6H ₂ O | 0,024 |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 0,1 |
| ZnCl ₂ .4H ₂ O | 0,1 |
| CuCl ₂ .2H ₂ O | 0,025 |
| H ₃ BO ₃ | 0,01 |
| Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O | 0,024 |
| NaCl | 0,1 |
| Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O | 0,026 |
| NiCl ₂ .6H ₂ O | 0,012 |

Após o preparo das soluções, as espumas do reator preparadas, conforme abordado no item 4.9, foram adicionadas nos frascos Duran. A aeração em excesso foi obtida com a utilização de um aerador de aquário, conectado a pedras porosas que possibilitam melhor difusão do ar no meio líquido.

Finalizada a montagem do sistema, os reatores em batelada foram colocados em um *shaker*, dentro de uma câmara com controle de temperatura. Dessa forma, o sistema foi mantido sob agitação de 120 rpm e temperatura de $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

As coletas de amostras para determinação das concentrações dos parâmetros monitorados não apresentaram intervalos fixos, variando de 30 min até 12h. As coletas foram intensificadas em períodos de maior velocidade de consumo de substrato e mais espaçadas em períodos de menor velocidade. Tal variação dos intervalos foi importante para garantir que menos de 10% do volume total fosse coletado nos ensaios que se caracterizaram pelo elevado tempo de duração.

Os ensaios de nitrificação via N-amoniacal foram considerados finalizados quando a concentração de N-amoniacal chegou à zero. Em função do decaimento não significativo do nitrito no ensaio de nitrificação via N-nitrito, o mesmo foi mantido pelo mesmo período do ensaio de nitrificação via N-amoniacal.

4.9.2. Ensaio de potencial heterotrófico

No ensaio de potencial heterotrófico o substrato escolhido foi o acetato de sódio, adicionado de modo a se obter uma DQO teórica de $150 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$. De forma similar ao realizado para os ensaios de nitrificação, foram adicionadas as soluções de macro (2,5 mL) e micronutrientes (1 mL), com composições apresentadas na Tabela 7 e na Tabela 8, respectivamente, além de bicarbonato de sódio na concentração de 1 g.L^{-1} .

A DQO teórica de $150 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$ foi escolhida com o intuito de se aplicar uma concentração próxima à encontrada no reator durante a operação nas fases 1 e 2 (maiores cargas aplicadas). Além disso, como o objetivo foi a obtenção do potencial de remoção de DQO, os sistemas bateladas foram mantidos sob aeração contínua, evitando limitações por falta de oxigênio.

Conforme apresentado na Figura 7, após o preparo do meio, as espumas foram adicionadas aos frascos Duran para o início do ensaio. Os reatores em batelada foram mantidos sob agitação de 120 rpm, com temperatura constante de $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

As coletas de amostras para determinação de DQO não apresentaram intervalos fixos, variando de 2 h até 15 h. Assim como para os ensaios de nitrificação, a variação dos intervalos foi importante para garantir que menos de 10% do volume total fosse coletado nos ensaios que se caracterizaram pelo elevado tempo de duração.

O ensaio de potencial heterotrófico foi finalizado ao se verificar a estabilização da concentração de DQO após o decaimento.

4.9.3. Ensaio de desnitrificação heterotrófica

No ensaio de desnitrificação via N-nitrito, utilizou-se nitrito de sódio como fonte de nitrogênio. A concentração teórica de N-nitrito nos ensaios foi de $20,0 \text{ mgN.L}^{-1}$. De forma similar ao realizado para os ensaios de nitrificação e potencial heterotrófico, foram adicionadas as soluções de macro (4 mL) e micronutrientes (2 mL), cujas composições estão apresentadas na Tabela 7 e na Tabela 8, respectivamente, além de bicarbonato de sódio na concentração de 1 g.L^{-1} .

Como fonte de elétrons foi utilizado o acetato de sódio para obtenção de DQO teórica de $500 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$. Optou-se pelo excesso de elétrons de forma que não houvessem limitantes para o processo de desnitrificação heterotrófica.

Após o preparo do meio, as espumas foram adicionadas aos frascos Duran para o início do ensaio, no entanto, conforme discutido no item 4.9, adotou-se maior volume para o meio dos ensaios, além de maior quantidade de espuma.

Após o preparo do meio e adição da biomassa, os frascos foram submetidos ao fluxo de N_2 por 10 minutos para garantir o ambiente anóxico durante o ensaio. Os reatores, devidamente vedados, foram mantidos sob agitação de 120 rpm, com temperatura constante de $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

De forma similar ao realizado para os demais ensaios, o período de coleta não foi fixado, variando de 30 min à 3 h, em função da velocidade de consumo de N-nitrito.

O ensaio de desnitrificação via N-nitrito foi considerado finalizado ao não se identificar N-nitrito nas amostras coletadas dos reatores em batelada.

4.10. Testes de atividade de Desnitrificação Autotrófica

Os testes de atividade de desnitrificação autotrófica foram realizados em duplicata com a biomassa da Fase 3 de operação. O objetivo dos testes foi a identificação de processos não convencionais de desnitrificação estabelecidos no sistema proposto.

A quantidade de meio utilizada foi de 400 mL para garantir que as amostras coletadas não ultrapassassem o volume de 10% do volume inicial. Outro aspecto, foi a utilização de 8 cm de espuma, com o intuito de reduzir o tempo do teste com a adição de maior quantidade de biomassa.

O teste de desnitrificação autotrófica foi realizado utilizando metodologia aplicada por Okada *et al.* (2015). Como aceptor de elétrons foi utilizado o nitrito de sódio na concentração teórica de 20 mgN.L⁻¹ e como doador de elétrons o sulfeto de sódio hidratado (Na₂S.9H₂O) na concentração de 25 mgS.L⁻¹. Para essas concentrações a relação N/S seria de 0,8, relação abaixo da teórica requerida para a desnitrificação autotrófica total. A escolha de uma relação inferior à estequiométrica teve como objetivo simular a condição de operação do reator.

A Tabela 9 apresenta a composição do meio utilizado para o teste de desnitrificação autotrófica.

Após a preparação das amostras as espumas foram adicionadas aos frascos Duran. Antes do início do teste ainda foi fluxionado N₂ por 10 min no *headspace* de cada frasco para remover possíveis residuais de oxigênio. Após essa etapa, e a vedação adequada dos frascos, foi adicionado o sulfeto de sódio utilizando uma seringa, atravessando o selo de vedação.

Tabela 9 - Composição do meio utilizado para o teste de desnitrificação autotrófica (adaptado de Okada *et al.*, 2015)

| Componentes | Concentração (mg.L ⁻¹) |
|---|------------------------------------|
| EDTA | 20 |
| FeSO ₄ .7H ₂ O | 9,17 |
| ZnSO ₄ .7H ₂ O | 0,43 |
| CoCl ₂ . 6H ₂ O | 0,24 |
| MnCl ₂ . 4H ₂ O | 0,99 |
| CuSO ₄ . 5H ₂ O | 0,25 |
| NaMoO ₄ .2H ₂ O | 0,22 |
| NiCl ₂ . 6H ₂ O | 0,19 |
| Na ₂ SeO ₃ .6H ₂ O | 0,09 |
| H ₃ BO ₃ | 0,014 |
| CaCl ₂ | 180 |
| MgSO ₄ | 300 |
| NaHCO ₃ | 1000 |
| NaNO ₂ | 98,6 |

Os reatores em batelada foram mantidos sob agitação de 120 rpm e temperatura controlada em $30 \pm 1^\circ\text{C}$. As coletas apresentaram intervalos variáveis, assim como nos demais testes e ensaios realizados, variando de 40 min até 1,5 h. O teste foi encerrado quando a presença de sulfeto nas amostras não foi identificada.

Após a finalização do teste realizaram-se as determinações de SST, SSV e SSF, conforme metodologia apresentada no item 4.9.

4.11. Cálculos de remoções e cargas

A partir dos resultados obtidos nas análises físico-químicas durante todo o período de operação do reator, realizaram-se os cálculos de eficiência de oxidação de NTK, a eficiência de remoção de N-total, eficiência de remoção de DQO, cargas aplicadas e cargas removidas.

A Equação 23 apresenta o processo de cálculo da eficiência de oxidação de NTK.

$$E_f.Ox.NTK = \frac{NTK_{af} - NTK_{ef}}{NTK_{af}} \times 100 \quad (\text{Equação 23})$$

Em que:

Ef.Ox. NTK : eficiência de oxidação de NTK (%);

NTK_{af} : concentração afluyente de NTK (mgN.L^{-1});

NTK_{ef} : concentração efluyente de NTK (mgN.L^{-1});

A eficiência de remoção de N-total foi obtida por meio da Equação 24.

$$E_f.N - total = \frac{(NTK_{af} + NO2_{af} + NO3_{af}) - (NTK_{ef} + NO2_{ef} + NO3_{ef})}{(NTK_{af} + NO2_{af} + NO3_{af})} \times 100 \quad (\text{Equação 24})$$

Com:

Ef.N-total: eficiência de remoção de N-total(%);

$NO2_{af}$: concentração de N-nitrito afluyente (mgN.L^{-1});

$NO3_{af}$: concentração de N-nitrato afluyente (mgN.L^{-1});

$NO2_{ef}$: concentração de N-nitrito efluyente (mgN.L^{-1});

$NO3_{ef}$: concentração de N-nitrato efluyente (mgN.L^{-1}).

Para o cálculo da eficiência de remoção de DQO, apresenta-se a Equação 25.

$$E_f.DQO = \frac{DQO_{af} - DQO_{ef}}{DQO_{af}} \times 100 \quad (\text{Equação 25})$$

Sendo:

Ef. DQO: eficiência de remoção de DQO (%);

DQO_{af}: DQO afluente (mgO₂.L⁻¹);

DQO_{ef}: DQO efluente (mgO₂.L⁻¹).

Em função da alteração nas concentrações afluentes de N-amoniaco e DQO, realizou-se também o cálculo das cargas aplicadas e removidas. A Equação 26 apresenta o cálculo da carga nitrogenada total aplicada, e, a Equação 27 a carga de NTK oxidada.

$$CN_{aplicada} = \frac{N_{total_{af}} \times Q}{V_{\acute{u}til}} \quad (\text{Equação 26})$$

Em que:

CN_{aplicada}: carga nitrogenada aplicada (kgN.m⁻³.dia⁻¹);

N_{total_{af}}: concentração de N-total afluente (kgN.m⁻³);

Q: vazão de alimentação (m³.dia⁻¹);

V_{útil}: m³.

$$CNTK_{oxidado} = \frac{(NTK_{af} - NTK_{ef}) \times Q}{V_{\acute{u}til}} \quad (\text{Equação 27})$$

Com:

CNTK_{oxidado}: carga de NTK oxidado (kgN.m⁻³.dia⁻¹);

NTK_{af}: concentração de NTK afluente (kgN.m⁻³);

NTK_{ef}: concentração de NTK efluente (kgN.m⁻³);

A remoção de carga pode ser calculada pela Equação 28.

$$CN_{removida} = \frac{N_{total_{af}} - N_{total_{ef}}}{V_{\acute{u}til}} \times Q \quad (\text{Equação 28})$$

Sendo:

CN_{removida}: carga de nitrogênio total removida (kgN.m⁻³.dia⁻¹);

N_{total_{ef}}: concentração de N-total afluente (kgN.m⁻³).

Os cálculos de carga aplicada e removida de DQO (kgDQO.m⁻³.dia⁻¹) seguiram as equações 27 e 28, respectivamente, para as quais os valores de espécies nitrogenadas foram substituídas pela DQO (kgDQO.m⁻³.dia⁻¹).

4.12. Modelagem da autodepuração

A avaliação do impacto gerado pelo lançamento, no corpo hídrico, do efluente do reator de leito fixo e fluxo contínuo submetido à baixa aeração foi realizada por meio de uma modelagem baseada em Streeter e Phelps (1925), porém, como adaptação, foi adicionada ao modelo a demanda nitrogenada de primeiro e segundo estágios de nitrificação.

Segundo EPA (1985), os modelos mais utilizados para a simulação da nitrificação em dois estágios adotam uma cinética de reação de primeira ordem, além de incluírem o efeito da alteração da temperatura no processo, representada pela Equação 29.

$$k_n = k_{n20} \times \theta^{T-20} \quad (\text{Equação 29})$$

Em que:

k_n : coeficiente cinético de transformação de amônia a nitrito ou de nitrito a nitrato;

θ : fator de correção da temperatura;

T: temperatura (°C).

No presente trabalho, adotou-se o modelo apresentado por Gonçalves (2009) para o cálculo do consumo de oxigênio dissolvido devido à demanda nitrogenada (equações 30 a 32), uma vez que o estudo apresentou resultados convergentes aos modelos QUAL2E e QUAL2K, que se caracterizam por maiores complexidade e quantidade de variáveis de entrada.

Devido à inibição da nitrificação provocada pela baixa concentração de OD na massa líquida, fez-se necessária a consideração de tal efeito na modelagem da autodepuração no corpo hídrico. Tal consideração é realizada pelos coeficientes de inibição da nitrificação e pelos fatores de correção da nitrificação em função do OD, como podem ser verificados nas equações 30 a 32 a seguir.

$$TN_{OD} = R_{oni} \times (k_{ai} \times \theta^{T-20} \times M_{Na} \times F_{Nai}) + R_{onn} \times (k_{in} \times \theta^{T-20} \times M_{Ni} \times F_{Nii})$$

(Equação 30)

$$F_{Nai} = 1 - e^{-k_{ina}C_{OD}} \quad (\text{Equação 31})$$

$$F_{Nii} = 1 - e^{-k_{ini}C_{OD}} \quad (\text{Equação 32})$$

Em que:

TN_{OD} : taxa de consumo de oxigênio devido à nitrificação (gO₂/d);

R_{oni} : massa de oxigênio consumido por massa de amônia oxidada a nitrito (gO₂/gN – NH₄⁺);

R_{onn} : massa de oxigênio consumido por massa de nitrito oxidado a nitrato ($gO_2/gN - NO_2^-$);

k_{ai} : coeficiente cinético de conversão de amônia a nitrito;

k_{in} : coeficiente cinético de conversão de nitrito a nitrato;

k_{ina} : coeficiente de inibição da nitrificação de primeiro estágio por baixo OD (m^3/gO_2);

k_{ini} : coeficiente de inibição da nitrificação de segundo estágio por baixo OD (m^3/gO_2);

θ : fator de correção da temperatura;

T: temperatura($^{\circ}C$);

M_{na} : massa de nitrogênio amoniacal ($g N-NH_4^+$);

M_{ni} : massa de nitrito ($g N-NO_2^-$);

F_{Nai} : fator de correção da nitrificação de primeiro estágio em função OD;

F_{Nii} : fator de correção da nitrificação de segundo estágio em função OD;

C_{OD} : concentração de oxigênio dissolvido (gO_2/m^3).

A concentração de saturação de oxigênio foi obtida a partir das equações 33 e 34 propostas por Chapra *et al.* (2007):

$$C_s = e^{\ln C(T)} \times (1 - 0,1148 \times Alt.) \quad (\text{Equação 33})$$

$$\ln C(T) = -139,34411 + \frac{1,575701 \times 10^5}{T} - \frac{6,642308 \times 10^7}{T^2} + \frac{1,243800 \times 10^{10}}{T^3} - \frac{8,621949 \times 10^{11}}{T^4} \quad (\text{Equação 34})$$

Em que:

C_s : concentração de saturação de oxigênio ($mgO_2.L^{-1}$);

T: temperatura (K);

Alt.: altitude (km).

4.13. Obtenção dos dados de entrada do modelo

O modelo de Streeter-Phelps modificado exige dados de entrada para que seja possível a aplicação. Dessa forma, a Tabela 10 apresenta os dados necessários bem como o método adotado para o levantamento.

Pode-se observar que foram utilizados, sempre que possível, parâmetros obtidos em estudos anteriores de autodepuração, pois o levantamento de tais dados *in loco*, em conjunto com a operação do reator demandaria demasiado tempo para a finalização no projeto de mestrado, bem como recursos financeiros e humanos para a realização de campanhas de medições.

O coeficiente de reaeração foi calculado por meio da Equação 35, proposta por Branco (1978) válida para rios com profundidade média entre 0,1 e 0,6m, e velocidades entre 0,05 e 1,5 m/s:

$$k_2 = 5,3 \times V^{0,67} \times H^{-1,85} \quad (\text{Equação 35})$$

Com:

k_2 : coeficiente de reaeração (dia^{-1});

V: velocidade de escoamento (m/s);

H: profundidade média do canal (m).

Foram realizadas duas campanhas para obtenção de dados de campo e coleta de amostras, abrangendo os períodos de estiagem e chuvoso, de forma a se garantir maior representatividade dos dados coletados. As coletas seguiram o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011).

Os pontos de coleta foram espaçados de forma a se obter uma boa representatividade dos parâmetros ao longo da seção transversal. Dessa forma, 5 pontos foram escolhidos, sendo as três verticais da calha principal distanciadas em 1/5 do valor da largura, e as 2 verticais situadas próximas às margens à distância de 1/10 da largura do rio.

Em função da ausência de estações fluviométricas no corpo hídrico de interesse, a vazão média e a vazão de referência foram obtidas, como já citado na Tabela 10 pelo método de regionalização de vazões desenvolvido por DAEE (1988) com validade para as bacias hidrográficas do Estado de São Paulo.

Tal método utiliza a precipitação média da área de drenagem do ponto de interesse para obtenção das vazões média e de referência apresentadas nas equações 36 e 37, respectivamente.

$$Q = (a + b \times P) \times S \quad (\text{Equação 36})$$

Em que:

Q: vazão média de longo período (L/s);

a: parâmetro da regressão linear (dependente da região hidrográfica);

b: parâmetro da regressão linear (dependente da região hidrográfica);

P: precipitação média na bacia (mm/ano);

S: área de drenagem do ponto de interesse (m^2).

$$Q_{7,10} = C \times X_{10} \times (A + B) \times Q \quad (\text{Equação 37})$$

Com:

$Q_{7,10}$: vazão mínima de referência para o período de 7 dias e recorrência de 10 anos (L/s);

X_{10} : parâmetro referente à recorrência de 10 anos (função da região hidrológica);

C: parâmetro empírico obtido por DAEE (1988) para cada região hidrológica;

A e B: coeficiente da reta de regressão da média das vazões mínimas (depende da região hidrológica);

Tabela 10 - Parâmetros de entrada no modelo Streeter-Phelps modificado e métodos de obtenção.

| Parâmetro | Modo de obtenção |
|---|---|
| Vazão do rio à montante do lançamento | Regionalização de vazões (DAEE,1988). |
| Vazão do efluente | Diretamente com a INCOFAP. |
| OD no rio a montante do lançamento | Medição <i>in loco</i> por luminescência. |
| OD no efluente | Medição em laboratório por luminescência. |
| DBO_{5,20} no rio a montante do lançamento | Diretamente com a INCOFAP. |
| DBO_{5,20} no efluente | Diretamente com a INCOFAP. |
| Coefficiente de desoxigenação | Bibliografia. |
| Coefficiente de reaeração | Bibliografia. |
| Velocidade de percurso do rio | Obtenção de profundidade e largura <i>in loco</i> , e aplicação da equação da continuidade para obtenção da velocidade. |
| Concentração de saturação de OD | Obtenção de temperatura e altitude <i>in loco</i> para consulta em bibliografia. |
| Concentração de N-NH₄⁺ | Coleta de amostras <i>in loco</i> e determinação analítica em laboratório. |
| Concentração de N-NO₂⁻ | Coleta de amostras <i>in loco</i> e determinação analítica em laboratório. |
| Concentração de N-NO₃⁻ | Coleta de amostras <i>in loco</i> e determinação analítica em laboratório. |
| Coefficiente cinético de conversão de amônia a nitrito | Bibliografia |
| Coefficiente cinético de conversão de nitrito a nitrato | Bibliografia |
| Coefficientes de inibição da nitrificação (1º e 2º estágios) | Bibliografia |
| Fator de correção da temperatura | Bibliografia |

A Figura 9 ilustra a divisão das regiões hidrológicas semelhantes para aplicação do modelo de regionalização de vazão (DAEE, 1988). Após a determinação da região hidrológica de interesse, é possível obter os parâmetros a,b, X_{10} , A e B por meio da Tabela 25 elaborada por DAEE (1988) apresentada no ANEXO I da presente dissertação.

Já a Figura 10 traz a divisão de regiões hidrológicas para o parâmetro C da Equação 14, sendo possível também a obtenção do parâmetro por meio da Tabela 25 apresentada no ANEXO I.

A precipitação média da bacia foi obtida por meio do mapa de isoietas anuais na escala 1:5.000.000 (maior escala disponível) produzidas por CPRM (2011), utilizando-se como apoio o software ArcGIS10.1[®] para a interpolação entre as curvas de contorno e obtenção da precipitação ao longo de toda a bacia de estudo. Para o cálculo da precipitação média realizou-se a média ponderada da área abrangida por cada pixel que apresenta um valor definido de precipitação média.

A delimitação da bacia de interesse utilizou o modelo digital do terreno disponibilizado pelo Ministério da Economia, Comércio e Indústria (METI) do Japão e pela NASA, apresentando resolução de pixel de 30 m. O sistema ASTER (*Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer*) do veículo espacial Terra é capaz de realizar o mapeamento por câmeras de infravermelho, cobrindo a área que se encontra entre as latitudes 83°N e 83°S.



Figura 9 - Regiões hidrológicas semelhantes para os parâmetros, a, b, X_{10} , A e B (Fonte: DAEE, 1988).

A partir do modelo digital do terreno, aplicaram-se as ferramentas “Hydrology” do software ArcGis 10.1[®] para a delimitação do curso d’água (Rio Chibarro), da área total da bacia e da área a montante do lançamento da INCOFAP. Como princípio, o software utiliza a elevação de cada pixel para identificar o sentido do fluxo do escoamento, definindo a área da bacia e as linhas de drenagem.

Para o cálculo da área da seção transversal foi utilizado o método da meia seção, e, o distanciamento entre os pontos para o levantamento do perfil transversal do rio Chibarro seguiu a recomendação de Santos *et al.* (2001), com verticais distanciadas em 50 cm, e nas margens a distância de 30 cm para reduzir a interferência dos triângulos das margens no cálculo da área.



Figura 10 - Regiões hidrológicas semelhantes para o parâmetro C (Fonte: DAEE, 1988).

4.14. Determinação da distância de mistura

A mistura do efluente ao corpo hídrico não pode ser considerada instantânea e pontual, havendo uma distância para que ocorra a mistura total do efluente (Von Sperling, 2007).

Para o cálculo da distância de mistura foi utilizada o método de Yotsukura, apresentado na Equação 38.

$$L_m = \frac{8,7 \times V \times B^2}{H} \quad (\text{Equação 38})$$

Em que:

L_m : distância de mistura (m);

V: velocidade de escoamento do rio (m/s);

B: largura média do rio (m);

H: profundidade média do rio (m).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo estão apresentados os resultados obtidos para o período de monitoramento do sistema proposto. A operação do reator teve duração de 236 dias, dividida em quatro fases distintas, sendo elas cronologicamente, a fase de adaptação, Fase 1, Fase 2 e Fase 3. Tais fases apresentaram como diferenciação as cargas orgânicas e nitrogenadas aplicadas, além da variação da alcalinidade afluente ao sistema, como pode ser verificado no resumo dos parâmetros operacionais apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização do afluente diluído para as três fases de operação.

| Parâmetro | Fase 1 | Fase 2 | Fase 3 |
|--|---------------|---------------|---------------|
| DQO Total afluente (mg O₂.L⁻¹) | 219 ± 103 | 159 ± 72 | 43 ± 26 |
| DQO Filtrada afluente (mg O₂.L⁻¹) | 89 ± 40 | 102 ± 27 | 38 ± 20 |
| N-NH₄⁺ afluente(mgN/L) | 231 ± 40 | 192 ± 55 | 124 ± 26 |
| N-NTK (mgN.L⁻¹) | 315 ± 53 | 255 ± 67 | 146 ± 18 |
| Alcalinidade afluente(mgCaCO₃/L) | 1545 ± 337 | 3404 ± 267 | 1250 ± 113 |
| Tempo de operação(dia) | 62 | 75 | 47 |
| TDH(h) | 24,6 ± 1,0 | 24,0 ± 2,2 | 24,2 ± 1,8 |
| Vazão(L.h⁻¹) | 0,25 ± 0,01 | 0,26 ± 0,02 | 0,25 ± 0,02 |
| Carga Carbonácea aplicada (kgDQO.m⁻³.dia⁻¹) | 0,087 | 0,102 | 0,038 |
| Carga nitrogenada aplicada (kgN.m⁻³.dia⁻¹) | 0,307 | 0,249 | 0,144 |
| Relação DQO/N | 0,28 | 0,41 | 0,26 |

A Tabela 3 permite observar que o TDH medido apresentou-se muito próximo ao teórico (24 h) e com variações pouco significativas, indicando um bom controle do sistema de bombeamento do afluente. Dessa forma, a variação da vazão não representou um fator de alteração de cargas não intencional ao reator.

Entretanto, as concentrações de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal presentes nos volumes de água residuária coletados ao longo do período operacional apresentaram grandes

variações, com coeficiente de variação mínimo de 17% para o nitrogênio amoniacal na Fase 1, e coeficiente variação máximo de 61% para a DQO bruta na Fase 3. Esse comportamento pode ser atribuído a utilização de efluente real de diferentes coletas, em função da impossibilidade de estocagem de um volume proveniente de uma única coleta suficiente para a realização de toda pesquisa.

Vale ressaltar que essas variações podem provocar sobrecargas no sistema, e conseqüentemente, interferir no desempenho do reator.

À exceção da apresentação da fase de adaptação, para a qual foi destinado um item separado para discussão dos parâmetros de interesse, os resultados das demais etapas estão apresentados em conjunto, separados por parâmetro de interesse. Tal separação tem como intuito facilitar a discussão dos resultados.

Além dos resultados obtidos para o monitoramento do sistema de tratamento proposto, estão apresentados os resultados dos ensaios cinéticos de nitrificação e desnitrificação, além dos testes de atividade de desnitrificação autotrófica realizados para avaliação do potencial da biomassa da Fase 3 estabelecida no reator em questão.

Por fim, também foi abordada nesse capítulo a modelagem do perfil de oxigênio para o Rio Chibarro, à jusante do lançamento do efluente da INCOFAP, considerando a qualidade atual do efluente lançado e os possíveis cenários gerados com a aplicação da tecnologia proposta para o tratamento do efluente da empresa.

5.1. Fase de Adaptação

A fase de adaptação da biomassa no reator teve a duração de 52 dias. O TDH médio obtido na fase de adaptação foi de $24,1 \pm 1,8$ h, valor próximo ao proposto de 24 h, implantado para evitar que a biomassa nitrificante fosse “lavada” do sistema.

O reator foi mantido sob aeração contínua, com concentração média de oxigênio dissolvido de $3,25 \pm 1,53$ mg.L⁻¹. Optou-se por manter, na fase de adaptação, a concentração de oxigênio dissolvido superior a 2,0 mg.L⁻¹, com o intuito de favorecer o desenvolvimento das bactérias nitrificantes, que apresentam crescimento mais lento. Dessa forma, concentrações de OD superiores a 2,0 mg.L⁻¹ seriam suficientes para não provocar efeitos inibitórios no desenvolvimento das bactérias nitrificantes (Ahn, 2006; EPA, 1993).

A Figura 11 apresenta os dados de monitoramento da concentração do OD na fase de adaptação do sistema. É possível observar que em apenas 6 dias de operação a concentração

apresentou-se inferior a $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$, apesar da dificuldade de controle nas válvulas de aquário utilizadas.

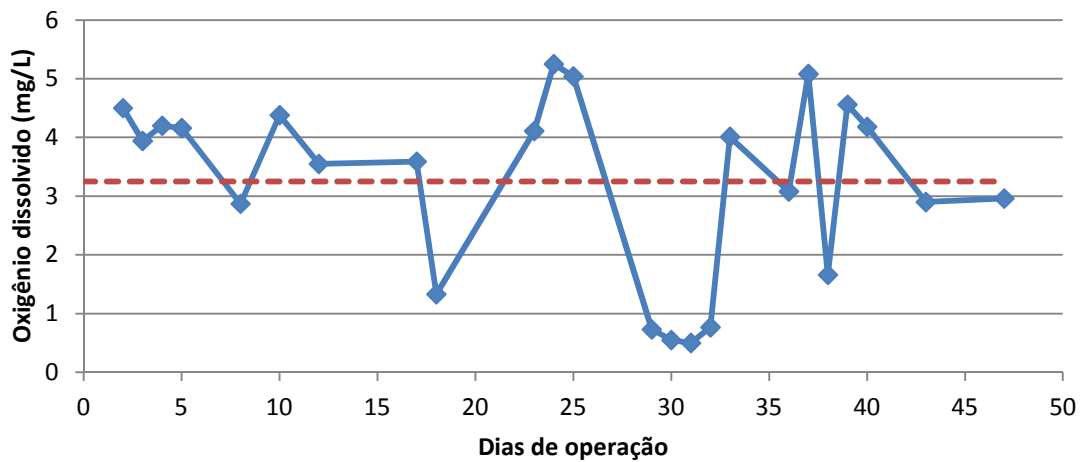


Figura 11 - Monitoramento do OD na fase de adaptação.

À exceção do OD, os demais parâmetros passaram a ser monitorados após o terceiro dia de operação, uma vez que até esse dia, era possível observar excesso de biomassa em suspensão no reator que poderia representar um interferente para alguns métodos analíticos. Nessa etapa, foram avaliados o pH, alcalinidade, N-amoniaco, N-nitrito, N-nitrato e DQO.

Ao longo da fase de adaptação o pH afluente e efluente apresentaram a média de, respectivamente, $7,90 \pm 0,09$ e $7,15 \pm 0,77$. O maior desvio apresentado para o pH efluente pode ser atribuído ao final da fase de adaptação, na qual, em função do estabelecimento da nitrificação, o pH efluente atingiu um valor mínimo de 5,79.

A Figura 12 apresenta os valores de pH afluente e efluente ao longo da fase de adaptação. É importante observar que o pH afluente permaneceu estável durante a condição, atingindo um valor máximo de 8,07. Dessa forma, é possível afirmar que a inibição do processo de nitrificação por excesso de amônia livre não foi significativa, uma vez que em valores inferiores a 8,0 ocorre a predominância do nitrogênio na forma de íon amônio (EPA, 1993).

Em função do pH afluente próximo a 8,0, optou-se por não realizar a adição de alcalinizante na fase de adaptação, apesar da alcalinidade afluente ser menor do que a teórica necessária para a nitrificação total do afluente. A manutenção de um pH efluente acima de 8,0 poderia ocasionar efeito inibitório na nitrificação em função da concentração elevada de amônia livre.

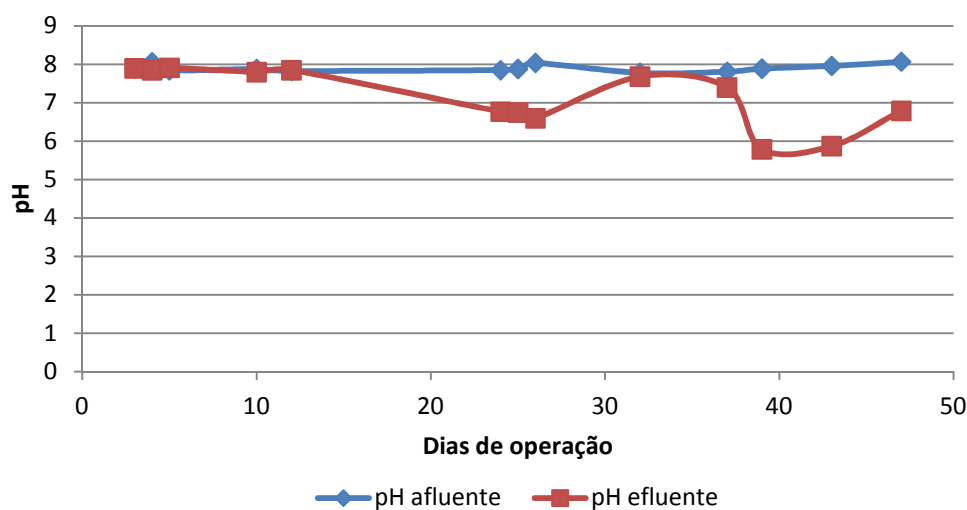


Figura 12 - Monitoramento do pH na fase de adaptação.

A alcalinidade afluente apresentou um valor médio de $424 \pm 47 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, enquanto o efluente $144 \pm 138 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. O elevado coeficiente de variação de 96% para a alcalinidade efluente está relacionado ao período após o vigésimo quinto dia de operação, no qual foi atingido um valor mínimo de $5 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ (Figura 13). Tal comportamento pode ser atribuído ao consumo de alcalinidade decorrente do estabelecimento da nitrificação (Equação1).

A Figura 13 ilustra o comportamento da alcalinidade no sistema durante a fase de adaptação.

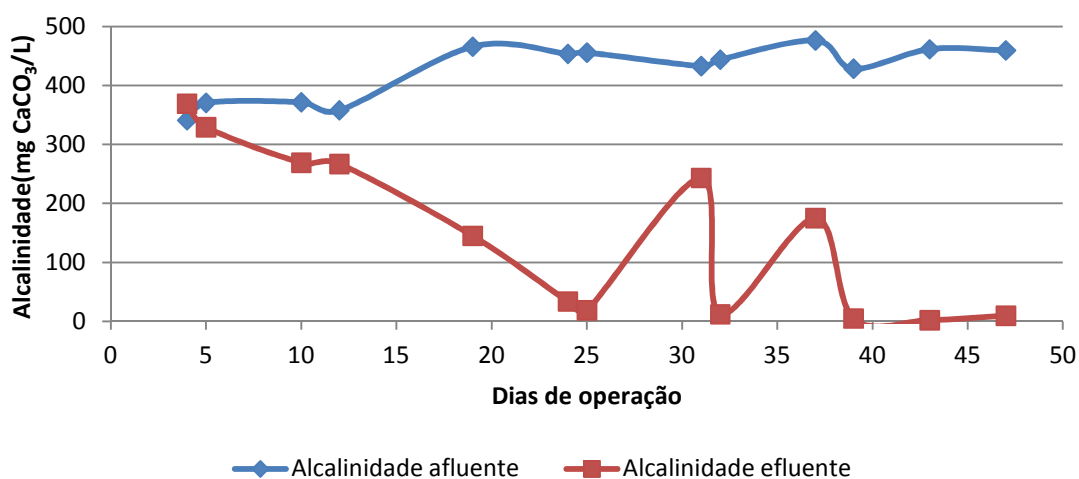


Figura 13 - Monitoramento da alcalinidade na fase de adaptação.

A fase de adaptação foi finalizada no momento em que a concentração de nitrato no efluente superou a concentração de nitrogênio amoniacal efluente, indicando que o processo

de nitrificação havia se estabelecido. Observou-se que não houve acúmulo de nitrito, dessa forma, o processo de nitratação também estava ocorrendo no sistema proposto.

A Figura 14 demonstra a evolução na distribuição das formas de nitrogênio na fase de adaptação do sistema. É possível verificar que inicialmente ocorreu a predominância do nitrogênio amoniacal no efluente, uma vez que o processo de nitrificação ainda não havia se estabelecido.

Ao longo do período observou-se o aumento na concentração de nitrito e nitrato entre os dias 5 e 32. Após o dia 37 verificou-se a redução na concentração de nitrito e a predominância do nitrato, atingindo 59% do nitrogênio efluente ao reator no último dia de operação da fase de adaptação.

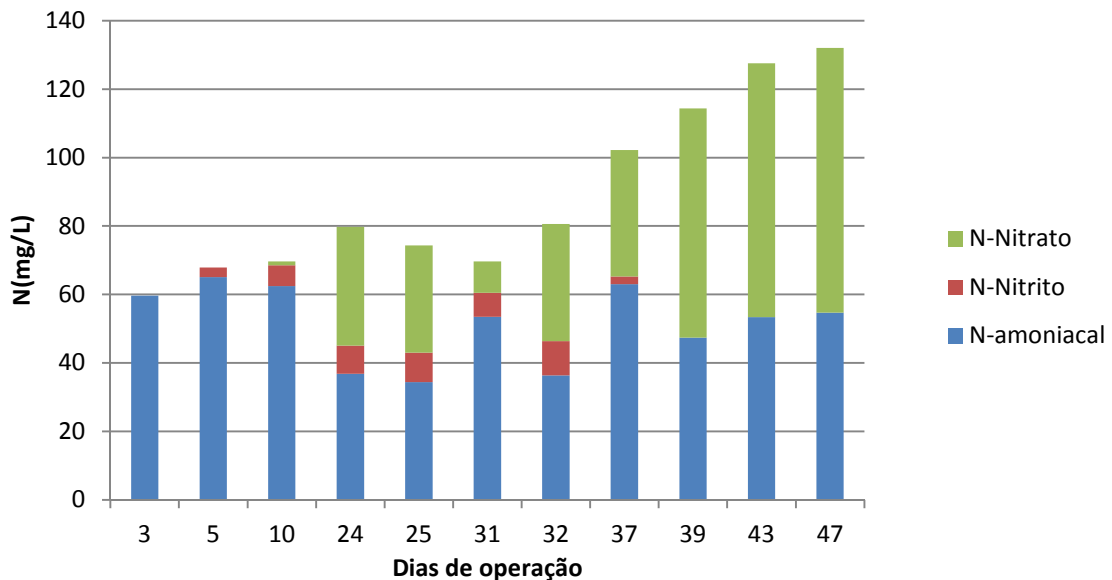


Figura 14 - Monitoramento do nitrito, nitrato e N-amoniacal na fase de adaptação.

As médias para DQO obtidas para o afluente e efluente durante a fase de adaptação do sistema foram, respectivamente, $44 \pm 27 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ e $18 \pm 17 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Os valores apresentaram-se instáveis, conforme pode ser visualizado na Figura 15. Esse comportamento pode ser atribuído a elevada variabilidade do afluente, como já citado anteriormente.

Ainda é possível verificar que a eficiência de remoção de DQO atingiu o valor máximo de 86%, com a média de $64 \pm 24\%$. Por hipótese, o bom desempenho na fase de adaptação quanto à remoção de matéria orgânica residual do processo anaeróbico em reator UASB, esteve relacionado à atividade de bactérias aeróbias heterotróficas, estimuladas pela elevada concentração de OD no reator.

O desenvolvimento dessa biomassa pode representar um fator de competição para as bactérias desnitrificantes, e conseqüentemente, prejudicar a eficiência do sistema na remoção de nitrogênio.

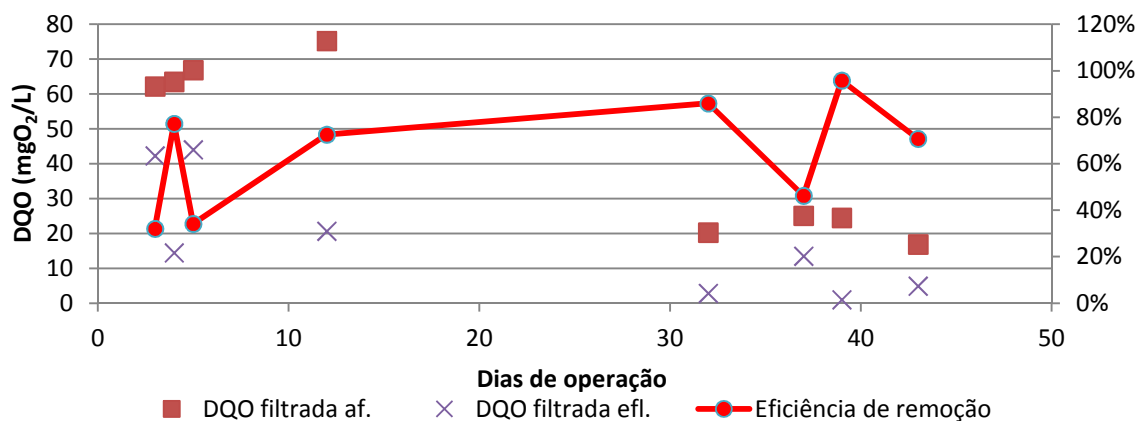


Figura 15 - Monitoramento da DQO na fase de adaptação.

É possível observar que os processos aeróbios de oxidação da matéria orgânica remanescente no efluente do reator UASB e a oxidação do nitrogênio a nitrato foram estabelecidos. Dessa forma, considerou-se que o reator estava apto para os estudos em questão.

5.2. Oxigênio Dissolvido

Após a fase de adaptação, a aeração do sistema foi ajustada para que a concentração de oxigênio dissolvido atingisse valores próximos a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, uma vez que o processo de nitrificação já havia se estabelecido. A manutenção de elevadas concentrações de OD poderia inibir o processo de desnitrificação, e conseqüentemente, reduzir a eficiência de remoção de nitrogênio.

Moura (2011), Moura (2014) e Santos (2014) ao operar o mesmo sistema utilizado no presente estudo, optaram por manter a aeração de forma intermitente para atingir a nitrificação e desnitrificação simultâneas, alternando duas horas de aeração com uma hora sem aeração. Dessa forma, o ambiente anóxico, necessário para a desnitrificação, era atingido nos períodos sem aeração.

Para o presente trabalho a estratégia adotada foi diferente, com a expectativa de estabelecimento do ambiente anóxico em todo o ciclo de operação no interior do biofilme instalado no material suporte, uma vez que o oxigênio dissolvido em baixa concentração seria

consumido nas camadas mais externas do biofilme, proporcionando um ambiente anóxico em seu interior.

Luciano *et al.* (2012), operando um reator *Airlift* de leito fluidizado modificado com biomassa imobilizada para tratamento de água residuária simulando esgoto doméstico sob aeração contínua, observaram eficiência média de remoção de nitrogênio total de 56%.

Barana *et al.* (2013) operando sistema similar ao apresentado no presente estudo sob aeração contínua, tratando efluente de reator UASB de avícola, também observaram remoção de nitrogênio total, no entanto com eficiência reduzida, com média de 8%. Para condição de aeração intermitente a eficiência de remoção chegou a 62%.

Apesar da aeração contínua, Luciano *et al.* (2012) e Barana *et al.* (2013) atribuíram a remoção de nitrogênio total à baixa concentração de oxigênio dissolvido nas camadas internas do biofilme, em função da limitada capacidade de difusão através do biofilme e pelo consumo nas reações aeróbicas. Dessa forma, a estratificação do biofilme em uma zona aeróbia e outra anóxica permitiu a remoção de nitrato via desnitrificação.

A concentração média de OD nas fases 1, 2 e 3 foram de, respectivamente, $1,18 \pm 0,30$ mg.L⁻¹, $1,65 \pm 0,92$ mg.L⁻¹ e $1,12 \pm 0,42$ mg.L⁻¹. Foi possível observar que as fases 1 e 3 apresentaram média de concentração de OD mais próximas à proposta inicial e também menor variação da concentração ao se comparar com a Fase 2.

A Figura 16 apresenta a evolução temporal da concentração de OD ao longo da operação do reator. Destaca-se a maior estabilidade da Fase 1, não ultrapassando a concentração de 2,0 mg.L⁻¹, comportamento semelhante pode ser observado na Fase 3.

Ainda a partir da Figura 16, é possível observar que a Fase 2 caracterizou-se por maior concentração de OD e maior dispersão dos valores, com coeficiente de variação de 58% e concentração máxima de oxigênio de 3,82 mg.L⁻¹. O maior desvio padrão foi causado por concentrações mais elevadas no início da Fase 2, com o OD atingindo valores próximos aos desejados apenas após o dia 162 de operação.

A elevada variabilidade apresentada na Fase 2 pode ser atribuída à dificuldade de ajuste na quantidade de ar injetado no sistema com a utilização das válvulas de aquário.

A avaliação dos demais parâmetros, que serão apresentados posteriormente, permitirá verificar se os desvios ocorridos na Fase 2 provocaram alguma inibição no processo de desnitrificação.

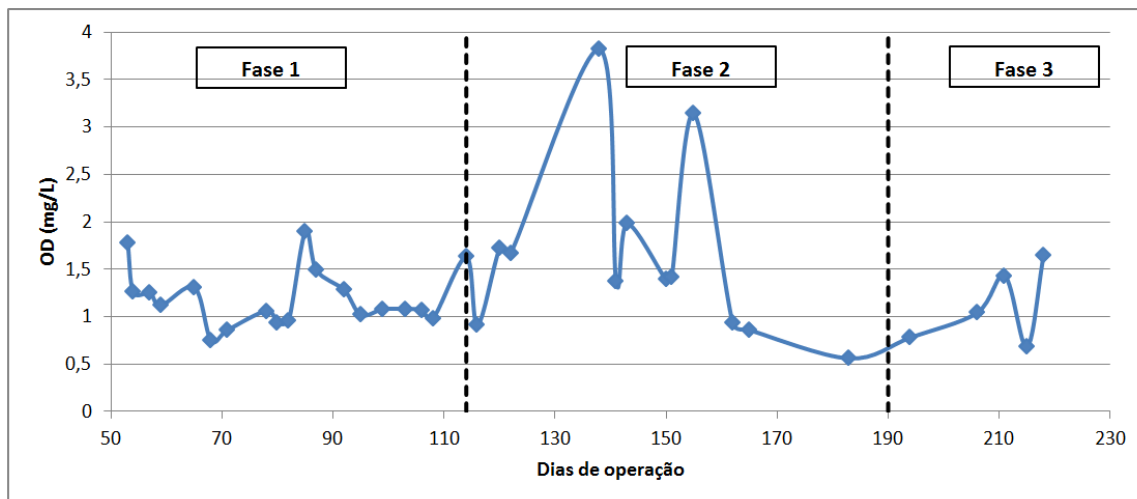


Figura 16 - Monitoramento do OD ao longo da operação do sistema.

5.3. Remoção de Nitrogênio

Como discutido no item 5.1, a fase de adaptação foi finalizada após a verificação da redução na concentração de nitrito e a predominância do nitrato no efluente, com o nitrogênio amoniacal representando menos de 50% do nitrogênio efluente.

Na Fase 1, a carga nitrogenada média observada foi de $0,307 \text{ kgN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$. A Figura 17 permite observar o monitoramento da concentração de NTK das amostras afluente e efluente, bem como a eficiência de oxidação de NTK durante toda a operação do sistema.

Para a Fase 1 de operação, é possível verificar uma grande instabilidade nas concentrações de NTK afluente e efluente, com valores médios de $315 \pm 53 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ e $65 \pm 49 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. O coeficiente de variação para o NTK afluente foi de 16%, enquanto para o efluente 76%. Dessa forma, é possível inferir que a variação na concentração efluente não esteve apenas relacionada à variação de NTK do afluente ocasionada pelas diferentes coletas do afluente real.

De forma geral, entre os dias 78 e 106 de operação, a eficiência de oxidação do NTK apresentou tendência de elevação, atingindo um valor máximo de 98%. Após essa data houve uma redução na eficiência para valores próximos a média obtida para a Fase 1, que foi de $80 \pm 13\%$.

Ainda pela Figura 17, pode-se verificar que a eficiência de oxidação de NTK, na Fase 1, apresentou tendência de elevação até a concentração de NTK afluente atingir $385 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$, tal comportamento pode ser melhor visualizado entre os dias 92 e 106 de operação.

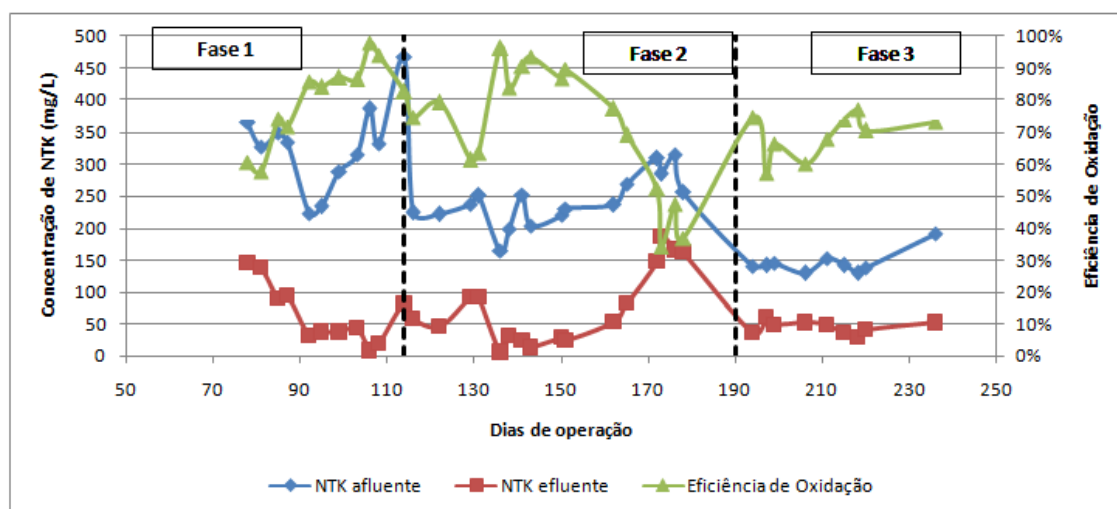


Figura 17 - Monitoramento das concentrações de NTK afluyente, efluente e eficiência de oxidação.

Pela Figura 17 é possível observar que a concentração afluyente de NTK na Fase 2 apresentou-se mais variável ao se comparar com a Fase 1 de operação, com coeficiente de variação de 26%, em função da operação do reator UASB da INCOFAP. No entanto, quanto ao efluente da Fase 2, foi possível observar instabilidade similar à apresentada para a Fase 1 na concentração efluente de NTK, com coeficiente de variação igual a 76%.

Ainda na Figura 17, pode-se destacar que na transição entre as fases de operação, o sistema sofreu uma queda na eficiência de oxidação de NTK entre os dias 114 e 131, possivelmente relacionada à alteração da condição operacional. Após essa data, observou-se uma recuperação na eficiência de oxidação de NTK, atingindo um máximo de 96% no dia 136.

O sistema permaneceu estável entre os dias 136 e 162, com eficiência de oxidação de NTK média de 88%. Essa recuperação coincidiu com um período de elevação do OD, com média de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 16), favorecendo a nitrificação.

De modo similar ao verificado para a Fase 1, na Fase 2 após a estabilidade alcançada em elevada eficiência de oxidação de NTK, o processo passou por uma queda na eficiência atingindo valor mínimo de 34%, caracterizado por instabilidade até o fim da Fase 2. No entanto, diferentemente da Fase 1, a queda de eficiência ocorreu concomitantemente à redução do OD para valores inferiores a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 16). A média final para a eficiência de oxidação de NTK na Fase 2 foi de $72 \pm 19\%$.

Outro aspecto importante é a redução na eficiência média de remoção de N-total, que pode ser visualizada na Figura 18a. A Fase 1 apresentou média de remoção de N-total de 48%, enquanto na Fase 2, tal eficiência foi reduzida para a média de 28%.

A Fase 2 teve início após o dia 114 de operação, com a adição de alcalinidade em excesso, na forma de $3000 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Essa alteração foi a única programada no procedimento experimental entre as fases 1 e 2. No entanto, a diferença na eficiência do reator UASB da empresa INCOFAP, levou à redução da carga nitrogenada aplicada média para $0,249 \text{ kgN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$.

Como hipótese, a redução da eficiência de remoção de N-total foi atribuída ao descontrole do OD no sistema, atingindo valor de $3,82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ no dia 138 de operação, coincidente com o dia de menor eficiência de remoção, com apenas 8%. Outro fator determinante foi a elevação do pH efluente médio para 8,51, faixa para a qual ocorre redução significativa na atividade desnitrificante e provoca o acúmulo de N-nitrito (Bae *et al.*, 2002; Surampalli *et al.*, 1997; Villaverde *et al.*, 1997).

A remoção de N-total também se apresentou instável na Fase 1, com coeficiente de variação de 50%. No entanto, vale destacar o potencial de remoção de N-total do sistema para a Fase 1, atingindo um valor máximo de 79% no dia 106 de operação, como pode ser visualizado na Figura 18a.

Entre os dias 99 e 108 de operação, o reator atingiu estabilidade para elevadas eficiências de remoção de N-total, com média de 75%. Tal período coincidiu com a ausência de N-nitrito no efluente do reator (Figura 18b), indicando a possível ocorrência de desnitrificação por via curta, cuja capacidade da biomassa em realizar o processo foi confirmada nos ensaios cinéticos que serão discutidos posteriormente.

A desnitrificação por via curta apresenta como vantagens a redução no consumo de oxigênio na fase de nitrificação, a redução na produção de lodo nos processos de nitrificação e desnitrificação e a redução de 40% na demanda de DQO para desnitrificação ao se comparar com a via convencional (Turk e Mavinic, 1987; van Kempen *et al.*, 2001).

A redução na demanda por DQO é aspecto fundamental para a remoção de nitrogênio em águas residuárias similares à utilizada no presente trabalho, uma vez que apresentam como características, elevada carga nitrogenada e baixa carga orgânica.

A Figura 18c ilustra o monitoramento do N-amoniaco afluente e efluente durante todo o período de operação. É possível observar concentrações próximas ao N-total (Figura 18a), indicando que pequena parcela do afluente foi composta por N-orgânico, dessa forma, o nitrogênio afluente ao sistema apresenta como característica a fácil biotransformação.

A Figura 18b permite observar que, na Fase 1, apesar da concentração média efluente de N-nitrato apresentar-se superior em mais de duas vezes a concentração de N-nitrito, principalmente em função dos vinte primeiros dias de operação, o acúmulo de N-nitrito foi

significativo no sistema, indicando que a concentração de OD abaixo de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ pode ter representado um fator inibitório para a nitratação (EPA, 1993; Pochana e Keller, 1999).

No entanto, o acúmulo de N-nitrito pode estimular os processos de desnitrificação por via curta, conforme discutido nos itens 3.3. e 3.3.1. Tal acúmulo pode ser observado na Figura 19 que retrata o comportamento das concentrações efluentes de N-nitrito durante toda a operação do reator.

A Figura 19 traz o monitoramento da concentração do N-nitrito efluente, concomitantemente às observações de remoção de N-total durante toda a operação. É possível verificar que a remoção de N-total está relacionada à concentração de N-nitrito no efluente, sendo que, em pontos nos quais ocorre acúmulo significativo de N-nitrito, verifica-se menor eficiência na remoção de N-total.

Como pode ser verificado na Figura 20, que traz o gráfico *Box-plot* para a concentração de N-nitrito efluente em todas as fases de operação, a Fase 1 apresentou a maior variabilidade e a menor média quanto à concentração de N-nitrito efluente. No entanto, apresentou a maior eficiência de remoção de N-total (Figura 19), corroborando com a hipótese de ocorrência da desnitrificação por via curta, uma vez que o menor acúmulo de N-nitrito esteve atrelado a uma maior eficiência.

A Fase 3, apesar de apresentar menor carga nitrogenada em relação à Fase 2, apresentou concentração média de N-nitrito similar, indicando maior acúmulo de N-nitrito. Tal acúmulo foi acompanhado da menor eficiência de remoção de N-total entre todas as condições estudadas.

A Fase 3 de operação teve início no dia 190 do período operacional, com a redução em 50% das cargas carbonácea e nitrogenada, além da alteração da alcalinidade, ainda em excesso, para uma relação alcalinidade/ N-NH_4^+ intermediária entre as fases 1 e 2. A carga nitrogenada aplicada média nessa etapa foi de $0,144 \text{ kgN.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$.

O monitoramento da Fase 3 indicou maior estabilidade entre as condições estudadas quanto à eficiência de oxidação de NTK, conforme pode ser visualizado na Figura 17, apresentando coeficiente de variação para a oxidação de apenas 9%. No entanto, ocorreu uma redução na eficiência de oxidação, para uma média de $69\% \pm 9\%$.

Além da menor variação na concentração de nitrogênio total de entrada, a hipótese elaborada para a maior estabilidade da nitrificação na Fase 3 está relacionada à redução do efeito competitivo entre as bactérias oxidadoras de amônia e as oxidadoras de nitrito, com a

predominância das primeiras. Além disso, o melhor controle do OD no sistema permitiu menor variação no processo de nitrificação.

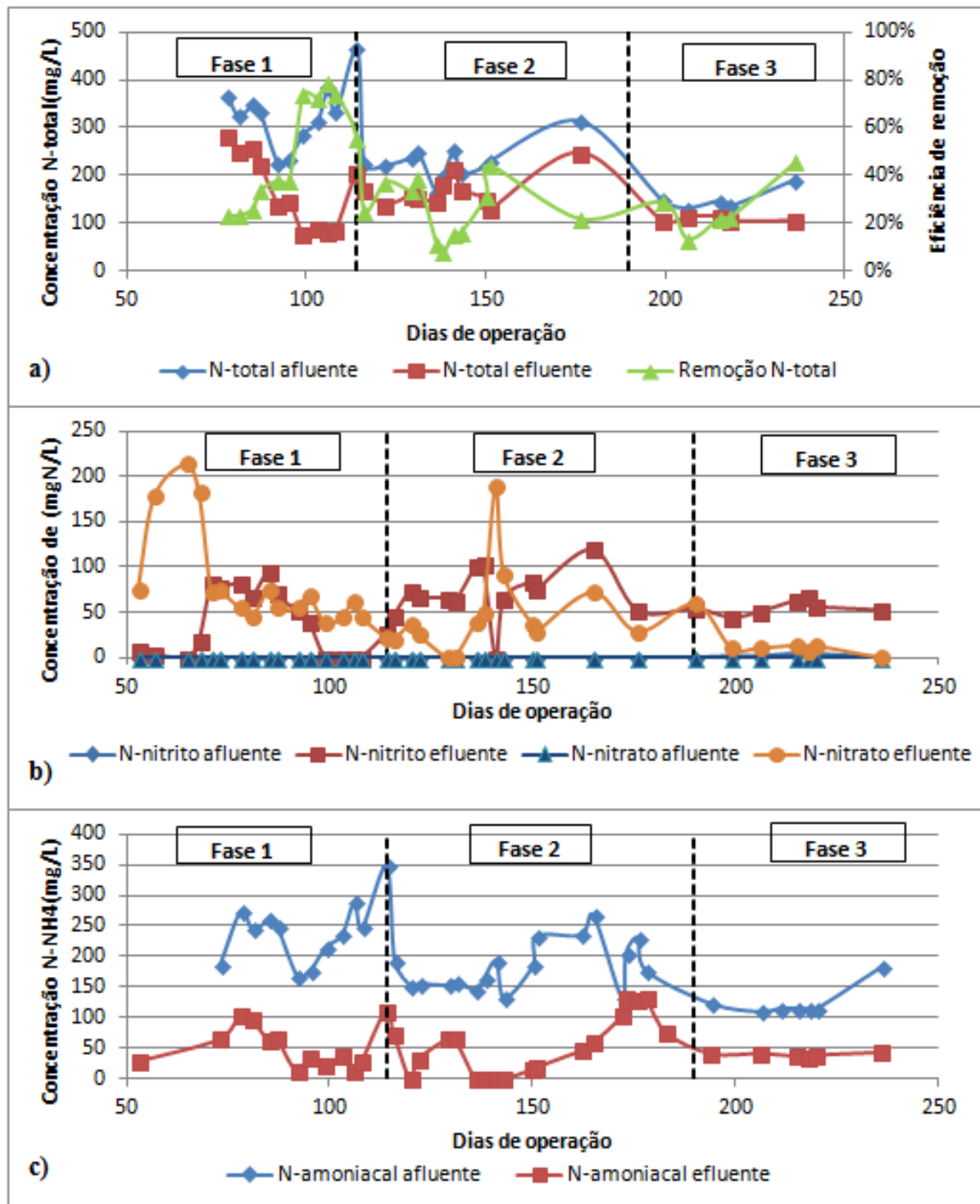


Figura 18 – (a) Monitoramento das concentrações afluentes e efluentes de N-total e remoção de N-total ao longo do período de operação. (b) Monitoramento de N-nitrato e N-nitrito durante a operação do reator. (c) Monitoramento das concentrações de N-amoniaco afluente e efluente ao reator.

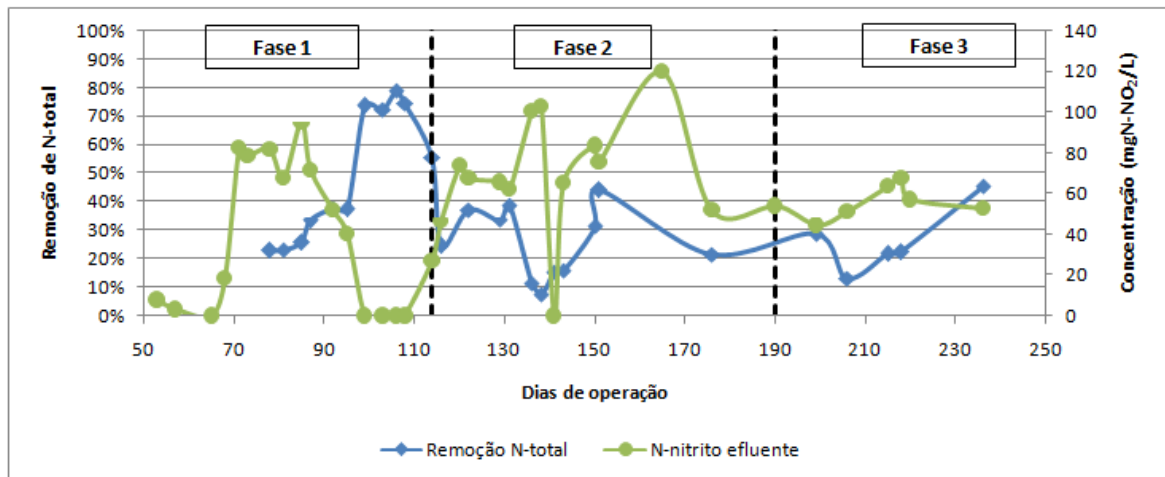


Figura 19 - Monitoramento da remoção de N-total e do N-nitrito efluente durante a operação do sistema.

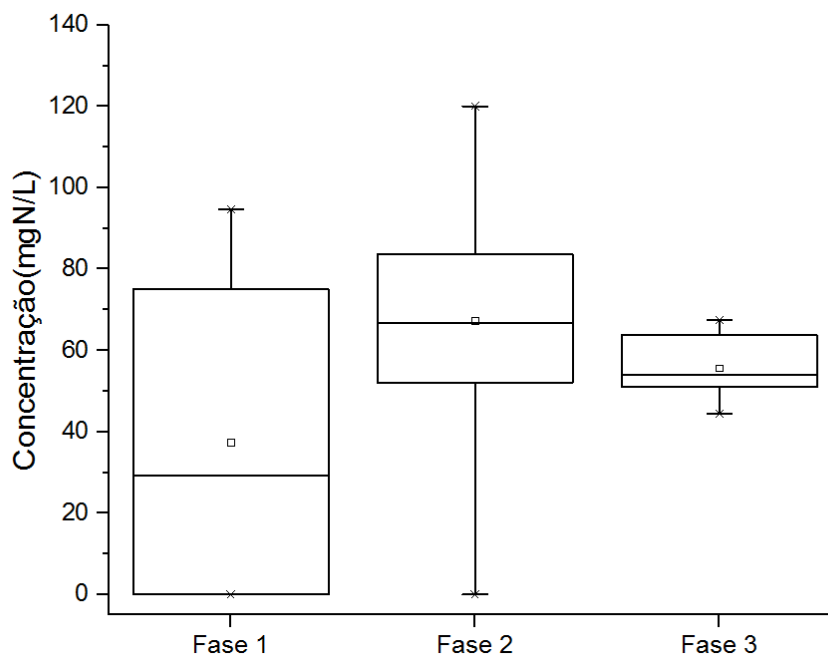


Figura 20 - Gráfico *box-plot* para concentração de N-nitrito efluente em todas as fases de operação.

O efeito da redução da eficiência de oxidação de NTK pode ser verificada também na alcalinidade. A Figura 21 e a Tabela 11 apresentam, respectivamente, os dados de monitoramento de alcalinidade e as médias para todas as fases de operação.

De forma geral, quanto à alcalinidade, o comportamento na Fase 2 seguiu o mesmo apresentado ao final da Fase 1, como pode ser verificado na Figura 21. No entanto, durante a Fase 1 o consumo de alcalinidade foi cerca de $1300 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, enquanto para a Fase 2 esse valor foi de, aproximadamente, $1100 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (Tabela 11). Tal fato pode ser explicado pela maior carga nitrogenada afluente na Fase 1 (Tabela 3), além da maior eficiência de oxidação de NTK na Fase 1.

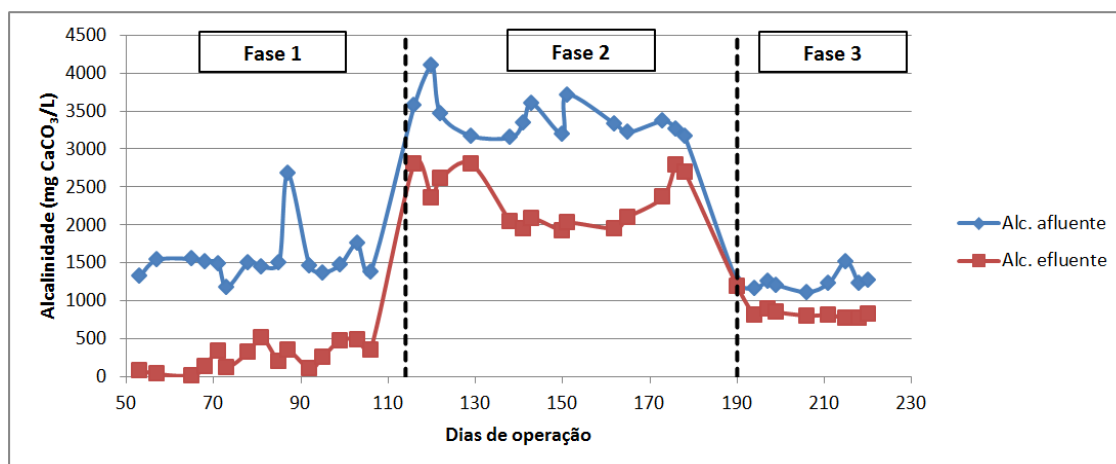


Figura 21 - Monitoramento da alcalinidade ao longo da operação do sistema.

Tabela 11 - Alcalinidade média afluyente e efluente em todas as fases de operação.

| Fase de operação | Alcalinidade afluyente ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) | Alcalinidade efluente ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) |
|------------------|---|--|
| Fase 1 | 1545 ± 337 | 256 ± 167 |
| Fase 2 | 3404 ± 267 | 2324 ± 351 |
| Fase 3 | 1250 ± 113 | 862 ± 130 |

É possível observar pela Figura 21, que na Fase 3 houve estabilidade do reator quanto à alcalinidade, apresentando coeficientes de variação inferiores a 15% para o afluyente e para o efluente. Destaca-se ainda um consumo médio de, aproximadamente, $400 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$.

Vale lembrar que na Fase 3, a carga carbonácea e a carga nitrogenada afluentes foram metade das cargas afluentes ao sistema nas fases 1 e 2, dessa forma, a expectativa era um consumo de alcalinidade equivalente à essa redução.

No entanto, a Tabela 11 permite observar que o consumo médio de alcalinidade na Fase 3 apresentou-se inferior ao esperado (o valor esperado era cerca de $600 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$), indicando alterações no desempenho do reator. Como hipótese, essa alteração está relacionada à queda na eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal para o período.

A Tabela 12 apresenta as concentrações médias afluentes e efluentes de NTK, N-amoniacal, N-nitrito, N-nitrato e N-total, além da eficiência de remoção de N-total em todas as fases de operação.

Apesar da elevada variabilidade na concentração das espécies de nitrogênio no efluente da Fase 1, é possível observar que o processo de nitrificação apresentou-se estável com desvio padrão de 13%, valor inferior ao observado para o NTK afluyente. No entanto, o

processo de desnitrificação se desenvolveu de forma instável, fato evidenciado pelo elevado desvio na eficiência de remoção de N-total.

A Tabela 12 indica que a nitrificação parcial da amônia passou a ser predominante na Fase 2, apesar da concentração média de OD superior a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, com a concentração efluente média de N-nitrito no efluente superando a concentração de N-nitrato. Essa alteração iniciou-se após o dia 68 de operação, ainda na Fase 1, como pode ser verificado na Figura 18b.

O comportamento pode estar atrelado à baixa concentração de OD dissolvido no sistema, como já destacado anteriormente para Fase 1, uma vez que concentrações de OD próximas a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ favorecem a atividade das bactérias oxidadoras de amônia (Park *et al.*, 2009; Ruiz *et al.*, 2003; Yoo *et al.*, 1999).

Também após o dia 68 de operação, foi possível observar que, na Fase 1, há uma tendência de elevação da alcalinidade efluente (Figura 21), não relacionada com a elevação da alcalinidade afluyente, que permaneceu estável durante o período em análise. Dessa forma, a recuperação pode ser atribuída à atividade desnitrificante no reator, uma vez que foi verificado para o período a elevação na eficiência de remoção de N-total (Figura 19).

Ainda em relação à alcalinidade do efluente da Fase 1, houve uma redução para 17% da alcalinidade afluyente (Tabela 11), indicando a predominância da nitrificação, já que a desnitrificação heterotrófica é capaz de recuperar cerca de 50% da alcalinidade consumida na oxidação da amônia (Ahn, 2006; EPA, 1993).

É possível observar pela Tabela 12 que a tendência de predominância da nitrificação parcial (via nitrito) verificada na Fase 2, permaneceu na Fase 3, mesmo com a alteração da condição operacional (redução das cargas carbonácea e nitrogenada e redução da alcalinidade).

O elevado desvio padrão observado para o N-nitrato efluente evidencia que a nitratação apresentou-se sob efeito inibitório e/ou competitivo. A variação do N-nitrato pode ser melhor visualizada na Figura 18b.

A Fase 3 apresentou a menor eficiência de remoção de N-total dentre as condições estudadas, no entanto, os valores obtidos foram próximos aos observados para a Fase 2, e como pode ser verificado, os processos de nitrificação e desnitrificação se desenvolveram de forma similar nessas duas fases.

Tabela 12 - Concentrações médias afluentes e efluentes de NTK, N-amoniaco, N-nitrito, N-nitrato, N-total e eficiência de remoção de N-total para todas as fases de operação.

| Fase de operação | Variáveis | Média Afluente | Média Efluente |
|------------------|---|----------------|----------------|
| Fase 1 | NTK | 315 ± 53 | 65 ± 49 |
| | N-NH ₄ ⁺ | 231 ± 40 | 48 ± 31 |
| | N-NO ₂ ⁻ | n.d. | 37 ± 37 |
| | N-NO ₃ ⁻ | n.d. | 84 ± 56 |
| | N-total | 315 ± 53 | 163 ± 83 |
| | Eficiência média de remoção de N-total | | 48 ± 24% |
| Fase 2 | NTK | 255 ± 67 | 76 ± 58 |
| | N-NH ₄ ⁺ | 192 ± 55 | 52 ± 42 |
| | N-NO ₂ ⁻ | n.d. | 67 ± 31 |
| | N-NO ₃ ⁻ | n.d. | 46 ± 48 |
| | N-total | 249 ± 78 | 172 ± 35 |
| | Eficiência média de remoção de N-total | | 28 ± 15% |
| Fase 3 | NTK | 146 ± 18 | 45 ± 10 |
| | N-NH ₄ ⁺ | 124 ± 26 | 39 ± 4 |
| | N-NO ₂ ⁻ | 2 ± 2 | 56 ± 8 |
| | N-NO ₃ ⁻ | n.d. | 17 ± 20 |
| | N-total | 150 ± 24 | 108 ± 5 |
| | Eficiência média de remoção de N-total | | 26 ± 12% |

A Figura 22 traz os dados do monitoramento da amônia livre afluente e efluente e do N-nitrito efluente ao reator durante todo o período de operação, além da eficiência de remoção de N-total.

Após a mudança de condição para a Fase 2, com adição de alcalinidade em excesso, não houve redução do pH efluente em função do excesso de álcali em solução, que não foi totalmente consumido pela nitrificação. Assim, o maior pH efluente levou ao aumento na concentração de amônia livre no sistema nas fases 2 e 3 (Figura 22). Como resultado, as concentrações médias de amônia livre no efluente das fases 1, 2 e 3 foram de respectivamente, 3 mg.L⁻¹, 8 mg.L⁻¹ e 5 mg.L⁻¹.

A Figura 23 apresenta o pH afluente e o pH efluente ao longo de toda a operação. Foi possível observar que apesar da adição de alcalinidade ter permitido a estabilidade do sistema nas fases 2 e 3, a manutenção do pH efluente em valores superiores a 8,0 fez o sistema trabalhar em uma faixa de pH para a qual foram relatadas reduções na taxa de desnitrificação (Surampalli *et al.*, 1997) e acúmulo de nitrito (Bae *et al.*, 2002; Villaverde *et al.*, 1997).

É possível identificar na Figura 22 que a redução na eficiência e aumento da instabilidade do processo de remoção de N-total nas fases 2 e 3 estiveram associadas a elevação na concentração de amônia livre no efluente. A análise de correlação realizada com auxílio do software Statistica 7.0[®] indicou que o N-amoniaco apresentou efeito negativo na

eficiência de oxidação do sistema. A análise ainda indicou o efeito negativo do N-nitrito para as eficiências de oxidação e desnitrificação.

A elevação do pH interfere na distribuição da forma do nitrogênio amoniacal em solução, favorecendo a formação de amônia livre, que em elevadas concentrações é apontada como o principal interferente no processo nitrificação (Anthonisen *et al.*, 1976).

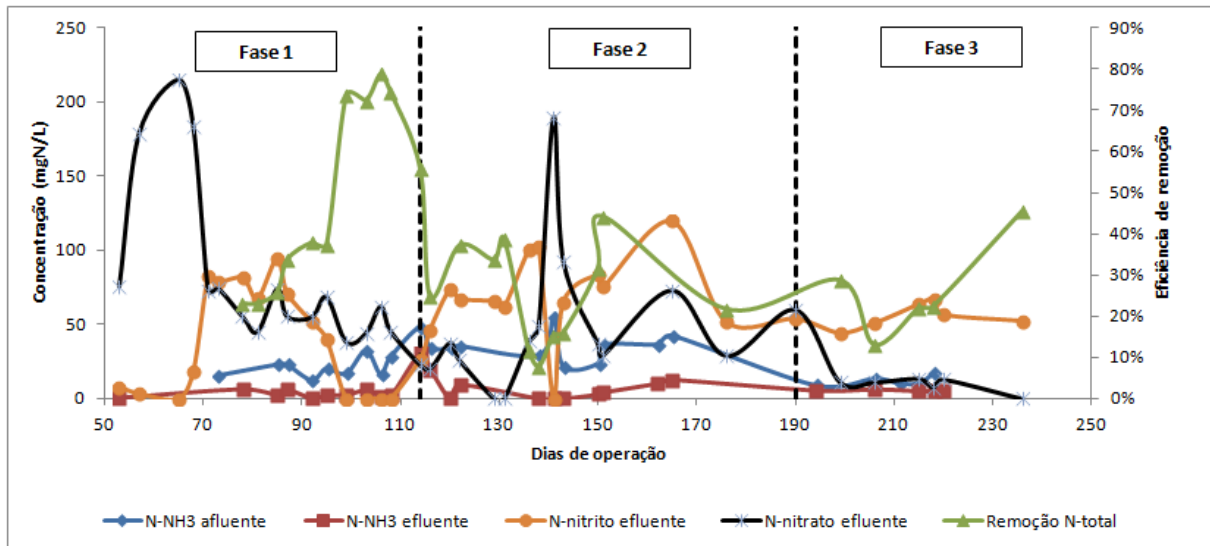


Figura 22 - Monitoramento da amônia livre afluente e efluente e do nitrito e nitrato efluentes ao sistema e eficiência de remoção de N-total.

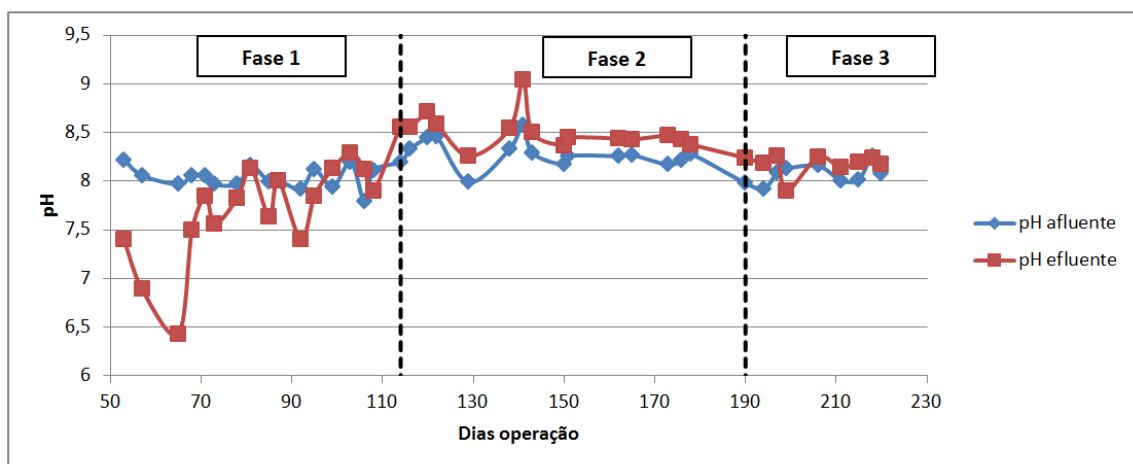


Figura 23 - Monitoramento do pH ao longo do período de operação do sistema.

Turk e Mavinic (1989) operando um reator de bancada *plug-flow* para pré-desnitrificação observaram a produção de um efluente completamente nitrificado à nitrito para concentrações acima de $5 \text{ mgN-NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, indicando a inibição das oxidadoras de nitrito.

Abeling e Seyfried (1992) estudaram a remoção de nitrogênio via nitrito, trabalhando com um reator em escala piloto com biomassa imobilizada alimentado com efluente de uma indústria de produção de amido de batata. Em pH entre 8,3 e 8,5 os autores verificaram que

concentrações de amônia livre entre 1 a 5 mgN.L⁻¹ foram capazes de inibir a atividade das bactérias oxidadoras de nitrito.

A inibição da desnitrificação por elevadas concentrações de N-nitrito foi relatada por Glass e Silverstein (1998), sendo que os autores identificaram efeitos inibitórios ao operar um sistema em bateladas sequenciais para tratamento de água residuária rica em nitrato. O sistema foi mantido em pH próximos ao neutro. Os autores observaram a inibição da desnitrificação para concentrações de N-nitrito de 30 mgN.L⁻¹ e 250 mgN.L⁻¹ em pH de, respectivamente, 6 e 7, atribuindo o efeito ao nitrito na forma de ácido nitroso, em função do pH próximo ao neutro.

Moraes *et al.* (2012) e Jing *et al.* (2010) também reportaram a inibição da desnitrificação em função do acúmulo de N-nitrito operando reatores para remoção simultânea de nitrogênio e sulfeto.

Dessa forma, a hipótese elaborada para o presente trabalho é que a elevada concentração de amônia provocou a inibição da atividade nitrificante, levando ao acúmulo de N-nitrito, sendo esse tóxico à biomassa desnitrificante do reator. A Figura 22 permite observar que o aumento da concentração de N-nitrito efluente está relacionado à redução da eficiência de remoção de N-total.

A Tabela 13 apresenta os valores médios obtidos para o pH afluente e efluente durante a operação do sistema. É importante destacar que a Fase 1 apresentou o menor pH efluente médio, com valor inferior a 8,0, atingindo um mínimo de 6,43. Esse comportamento pode ser atribuído ao consumo de mais de 80% da alcalinidade afluente pelo processo de nitrificação, reduzindo a capacidade tampão do meio.

Dessa forma, na Fase 1, maiores variações do pH puderam ser observadas ao se comparar com as demais etapas, no entanto o valor médio, segundo Metcalf e Eddy (2014) e Surampalli *et al.* (1997), apresentou-se dentro da faixa adequada para nitrificação e desnitrificação, fato confirmado pela maior eficiência de remoção de N-total entre todas as fases estudadas.

A análise das cargas nitrogenadas aplicadas e removidas, além da carga de NTK oxidado foi realizada para todas as fases de operação e estão apresentadas na Tabela 14.

Os valores médios indicam que as alterações de alcalinidade não provocaram efeito significativo sobre a oxidação do NTK, no entanto, o efeito negativo na carga nitrogenada pode ser observado, com a redução de 49% da carga removida na Fase 2 ao se comparar com a Fase 1, sendo que houve uma redução de apenas 19% na carga nitrogenada aplicada.

Comparação semelhante pode ser realizada com as fases 1 e 3, entre tais fases a carga nitrogenada aplicada foi reduzida em 53%, no entanto a queda na carga nitrogenada removida foi de 73%. Dessa forma, elaborou-se a hipótese de que o acúmulo de nitrito ocasionado pela adição de alcalinidade em excesso pode ter provocado um efeito inibitório no processo de desnitrificação.

Tabela 13 - Valores médios de pH afluente e efluente para as etapas de operação.

| Condição | pH afluente | pH efluente |
|----------|-------------|-------------|
| Fase 1 | 8,03 ± 0,11 | 7,68 ± 0,49 |
| Fase 2 | 8,28 ± 0,14 | 8,51 ± 0,18 |
| Fase 3 | 8,07 ± 0,10 | 8,17 ± 0,11 |

Tabela 14 - Valores médios para carga nitrogenada aplicada e removida e carga de NTK oxidado.

| Variável | Fase 1 | Fase 2 | Fase 3 |
|--|--------|--------|--------|
| Carga nitrogenada aplicada ($\text{kgN.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$) | 0,307 | 0,249 | 0,144 |
| Carga de NTK oxidado ($\text{kgN.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$) | 0,244 | 0,179 | 0,100 |
| Carga nitrogenada removida ($\text{kgN.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$) | 0,148 | 0,076 | 0,041 |

5.4. Remoção de DQO

A Figura 24 apresenta o *Box-plot* dos dados de monitoramento da DQO afluente e efluente ao sistema para as três fases de operação. É possível observar que as concentrações de DQO afluente e efluente apresentaram elevada variação durante todo o período de operação, com destaque para a DQO efluente, que apresentou para todas as fases, coeficientes de variação superiores a 40%.

Como consequência, a eficiência de remoção apresentou comportamento semelhante, indicando instabilidade no processo de remoção de DQO durante todo período.

A Tabela 15 traz as médias de DQO afluente, efluente, além da eficiência média de remoção de DQO e a relação DQO/N para todas as fases de operação. A Fase 1 caracterizou-se pela maior eficiência de remoção de DQO dentre todas as condições estudadas, apesar de não apresentar a maior relação DQO/N. Foi possível verificar para a Fase 1, eficiência de remoção acima de 90%, indicando potencial para estabelecimento do processo de remoção de matéria orgânica remanescente no efluente do reator anaeróbio, objeto do presente estudo.

A Fase 2 destacou-se pela menor eficiência de remoção de DQO mesmo apresentando a maior relação DQO/N. Conforme pode ser verificado no item 5.3, na Fase 2 houve uma queda na eficiência de remoção de N-total, indicando que a elevação da relação DQO/N não produziu efeitos positivos nos processos de desnitrificação e remoção de matéria orgânica.

É possível verificar menor relação DQO/N para a Fase 3 (Tabela 15), e, elevação na eficiência média de remoção de DQO ao se comparar com a Fase 2. Apesar dessa elevação, a Fase 3 apresentou a maior instabilidade no processo de remoção de DQO, como indicado no desvio padrão da eficiência de remoção de DQO, influenciado pela grande variabilidade da DQO afluente ao sistema, com coeficiente de variação superior a 50%.

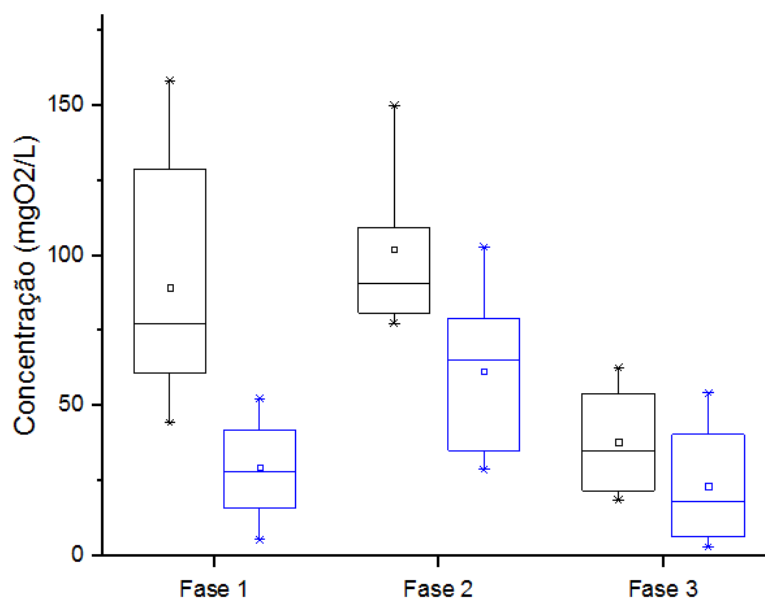


Figura 24 - *Box-plot* para concentrações de DQO afluente (preto) e DQO efluente (azul) em todas as fases de operação.

Como já citado anteriormente, a elevada variabilidade da DQO de entrada pode ser atribuída às diferentes coletas realizadas no reator UASB da empresa INCOFAP. Tal reator apresenta remoção de DQO da ordem de 70%, atingindo o potencial da digestão anaeróbia. Dessa forma, a variabilidade do efluente do UASB está relacionada à composição do afluente do reator.

Moura *et al.* (2012), operando reator de leito fixo estruturado com recirculação de 5 vezes e aeração intermitente, avaliou a remoção de DQO e nitrogênio para o esgoto sanitário sintético, submetendo o sistema a diferentes tempos de detenção hidráulica. Como resultado, todas as condições apresentaram eficiência média de remoção de DQO acima de 85%.

Operando o mesmo sistema, Santos *et al.* (2016) variaram a relação C/N para avaliar a remoção de DQO e nitrogênio no tratamento de esgoto sanitário sintético, e, obtiveram

eficiência de remoção de DQO superior a 90% em todas as condições operacionais, resultado similar ao obtido por Moura (2014) tratando esgoto sanitário.

Barana *et al.* (2013) também estudaram essa configuração de reator, tratando efluente de pós-tratamento de abatedouro de aves. O sistema foi submetido a diferentes condições de aeração intermitente. Para todas as condições estudadas a eficiência de remoção de DQO manteve-se acima de 88%.

No entanto, ao se comparar com o presente trabalho, os afluentes das condições estudadas por Barana *et al.* (2013), apresentaram maiores concentrações de matéria orgânica, com DQO média entre 126 e 243 mgO₂.L⁻¹, e, a relação C/N média manteve-se entre 2,2 e 2,6, indicando maior disponibilidade de elétrons para o estabelecimento do processo de desnitrificação heterotrófica.

Tabela 15 - Monitoramento das concentrações médias de DQO afluente, efluente, eficiência de remoção de DQO e relação DQO/N.

| Variável | Fase 1 | Fase 2 | Fase 3 |
|--|----------|----------|----------|
| DQO afluente média (mgO ₂ /L) | 89 ± 40 | 102 ± 27 | 38 ± 20 |
| DQO efluente média (mgO ₂ /L) | 30 ± 15 | 61 ± 25 | 23 ± 23 |
| Eficiência média de remoção de DQO | 63 ± 20% | 38 ± 27% | 48 ± 31% |
| DQO/N | 0,28 | 0,41 | 0,26 |

Diferentemente dos trabalhos citados, o presente sistema não apresentou robustez quanto à remoção de matéria orgânica, caracterizando-se por baixa eficiência de remoção e elevada variabilidade das concentrações efluentes. No entanto, é importante destacar que o efluente do reator UASB da INCOFAP apresenta relação DBO/DQO de cerca de 0,55 (Tabela 26 - ANEXO II), dessa forma, a baixa eficiência de remoção de matéria orgânica no reator SND está relacionada ao baixo potencial de remoção por vias biológicas.

Henze *et al.* (1997) propuseram que para fontes de matéria orgânica complexas, como efluentes reais, a relação estequiométrica entre DQO/N-NO₃ no processo de desnitrificação heterotrófica deve ser igual ou superior a 4,5. Dessa forma, a Figura 25 apresenta o comparativo entre a DQO removida no sistema e a DQO calculada estequiometricamente para os casos em que toda a remoção de nitrogênio fosse proveniente da desnitrificação heterotrófica via N-nitrato ou por desnitrificação heterotrófica via N-nitrito.

Vale destacar que a desnitrificação heterotrófica via N-nitrito permite uma redução de 40% da DQO demandada ao se comparar com a desnitrificação via N-nitrato (Turk e Mavinic, 1989)

É possível observar que a DQO requerida apresentou, para todas as fases de operação, valores significativamente superiores a DQO removida do sistema, indicando o desenvolvimento de outros processos de desnitrificação, não relacionados à via heterotrófica pela matéria orgânica disponível na água residuária. Tal fato explica a não identificação de efeitos positivos na remoção de N-total ao se elevar a relação DQO/N do sistema, como na Fase 2.

Ainda é possível que na Fase 1 a biomassa desnitrificante tenha se favorecido da matéria orgânica endógena do lodo inóculo, garantindo a maior eficiência de remoção de N-total em função do favorecimento da desnitrificação heterotrófica.

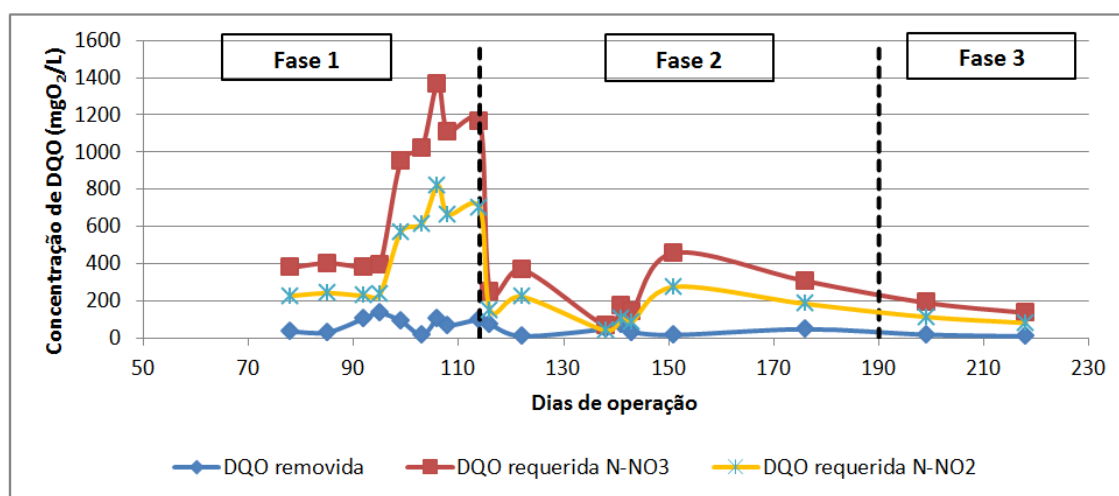


Figura 25 - Comparação entre a DQO removida no sistema e a DQO requerida para a desnitrificação via N-nitrito e via N-nitrato.

5.5. Análises estatísticas dos dados de remoção de N-total, remoção de DQO, eficiência de nitrificação e desnitrificação

Nos itens 5.3 e 5.4 foram apresentados os resultados obtidos durante toda a operação do sistema e as discussões para a remoção de nitrogênio e DQO, de forma separada. O presente item tem como intuito realizar a comparação entre os processos envolvidos na remoção de nitrogênio e DQO, além de verificar a ocorrência de alteração da eficiência do sistema em decorrência das mudanças de condições operacionais realizadas. As análises estatísticas foram utilizadas para tais comparações e verificações.

As Figuras 26 a 29 trazem os gráficos *Box-Plot* para a eficiência de nitrificação, eficiência de desnitrificação, remoção de N-total e remoção de DQO, respectivamente. O gráfico *Box-Plot* possibilita a avaliação da distribuição empírica, além da comparação visual

de uma variável de interesse para dois ou mais grupos de dados, representando uma ferramenta importante para verificação da homogeneidade dos dados apresentados.

O *Box* apresenta como limites inferior e superior, o primeiro (25%) e o terceiro (75%) quartis, respectivamente. Internamente, ainda existe a marcação da mediana (50%). Externamente ao *Box*, as hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, até o mínimo e máximo valor da série de dados.

A Figura 26 permite observar que a eficiência de nitrificação média não apresentou variação significativa entre as fases estudadas, no entanto é possível verificar maior heterogeneidade dos dados nas Fases 1 e 2, como apresentado pelo formato mais alongado do *Box* para essas fases.

Como já citado no item 5.3, na Fase 2, apesar da redução na variação dos dados de entrada, o descontrole no OD do sistema contribuiu para a distribuição menos homogênea da eficiência de nitrificação.

Ainda pela Figura 26, verifica-se maior estabilidade da Fase 3, com o achatamento do *Box*. Isso se deve ao maior controle do OD no sistema e menor variação da concentração de nitrogênio afluente ao reator.

O processo de desnitrificação caracterizou-se por maior instabilidade ao se comparar com a nitrificação, isso pode ser observado na Figura 27 pelo formato mais alongado dos *Box* para todas as fases de operação. Outro aspecto importante é a redução da eficiência de desnitrificação com as alterações das condições operacionais, indicando que a elevação da alcalinidade provocou efeitos inibitórios no processo de desnitrificação.

Apesar da maior heterogeneidade dos dados na Fase 1, destaca-se ainda na Figura 27, que essa fase apresentou a maior média para a eficiência de desnitrificação, atingindo valor máximo de 85%, além de apresentar maior distribuição de dados com valores acima de 60%, indicando maior potencial para estabelecimento da desnitrificação na Fase 1 ao se comparar com as demais estudadas.

As fases 2 e 3 apresentaram desempenhos similares quanto à média de remoção de N-total, como pode ser verificado na Figura 28. Apesar disso, a Fase 2 caracterizou-se por maior instabilidade do processo, atribuída, principalmente, pela heterogeneidade do processo de nitrificação, como foi observado na Figura 26.

A Figura 29 traz o comportamento da remoção de DQO em todas as fases estudadas. Quanto à estabilidade do processo, é possível observar que o comportamento foi diferente do

verificado para o processo de remoção de N-total, uma vez que a Fase 1 caracterizou-se por maior homogeneidade dos dados dentre todas as fases estudadas.

Outro aspecto importante é a elevação, apesar de pequena, da distribuição dos valores de remoção de DQO da Fase 3 ao se comparar com a Fase 2, sendo que houve uma redução na eficiência de remoção de N-total entre essas fases. Dessa forma, não há evidências de relação entre a remoção de DQO e a de N-total, como esperado na desnitrificação heterotrófica utilizando matéria orgânica presente no afluente como doador de elétrons.

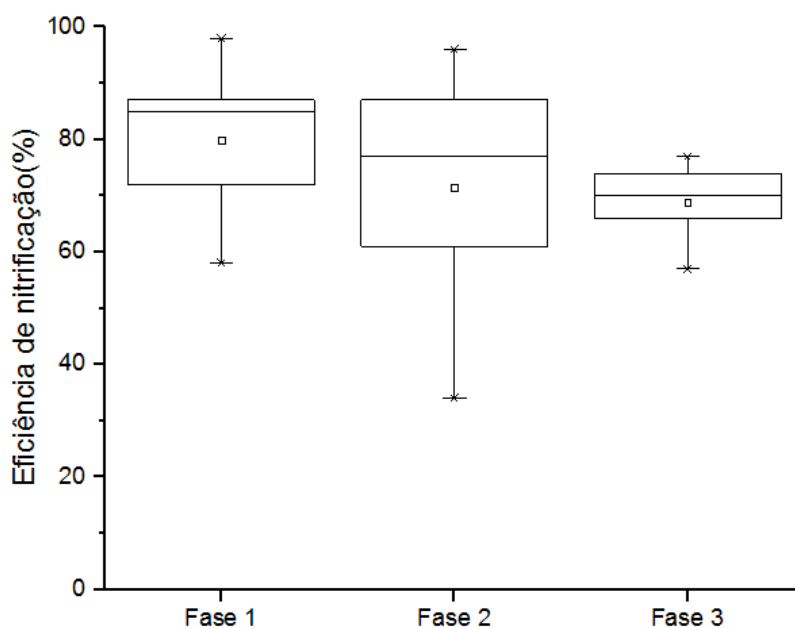


Figura 26 - Gráficos *Box-Plot* para a eficiência de nitrificação em todas as fases de operação do sistema.

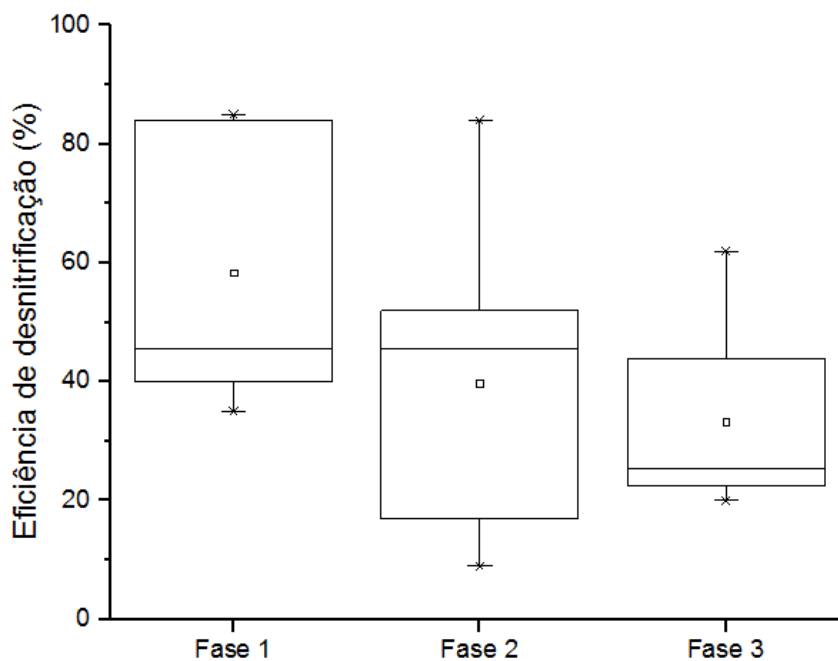


Figura 27 - Gráficos *Box-Plot* para a eficiência de desnitrificação em todas as fases de operação do sistema.

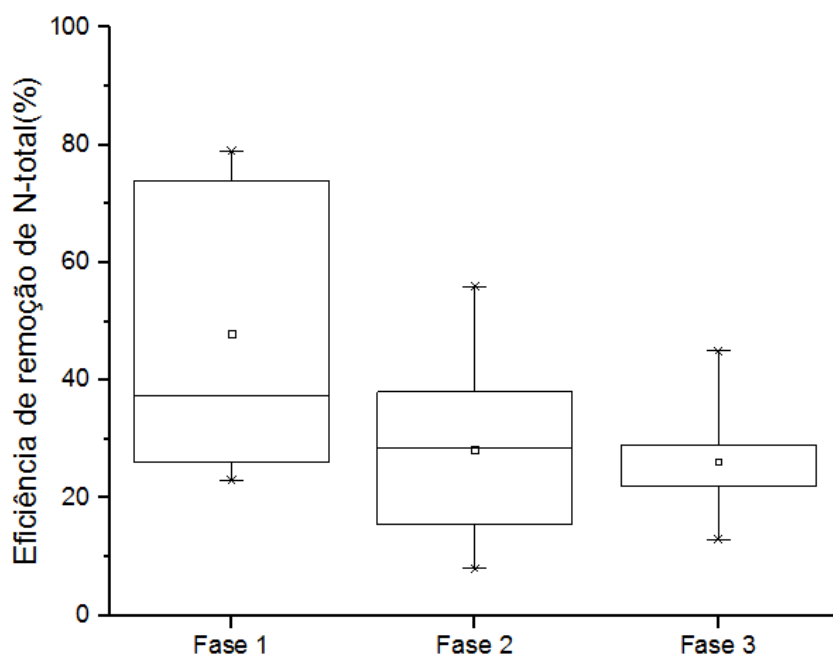


Figura 28 - Gráficos *Box-Plot* para a remoção de N-total em todas as fases de operação do sistema.

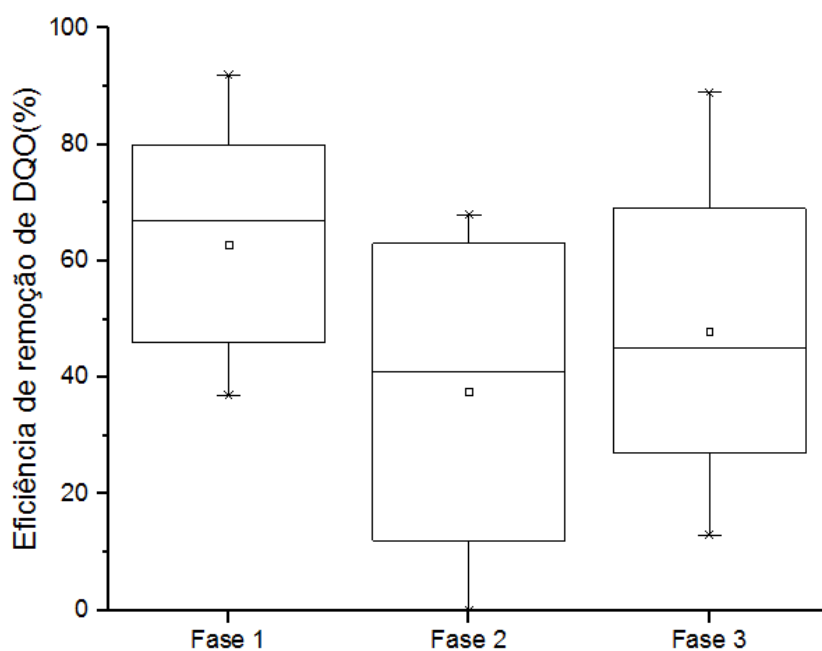


Figura 29 - Gráficos *Box-Plot* para a remoção de DQO em todas as fases de operação do sistema.

Ao conjunto de dados de remoção de N-total e remoção de DQO, com o auxílio do software OriginPro 2016[®], foi aplicado o Teste de Kolmogorov-Smirnov ($\alpha = 0,05$), com o intuito de verificar se os dados apresentaram distribuição paramétrica (normal) ou não paramétrica. O resultado influencia na escolha do teste de hipótese adequado para verificação da diferença estatística entre as eficiências apresentadas para as diferentes fases de operação.

Como resultado da aplicação do Teste de Kolmogorov-Smirnov ($\alpha = 0,05$), não foi possível descartar a hipótese de distribuição normal dos dados. Dessa forma, para a comparação dos dados de remoção de DQO e de N-total foi aplicado o teste ANOVA *oneway e Fish Test* ($\alpha = 0,05$), adequado para distribuições paramétricas e com tamanhos distintos de séries de dados, permitindo avaliar se as séries de interesse são estatisticamente distintas ou não.

Como resultado, o único conjunto de dados que pode ser considerado estatisticamente distinto foi a remoção de N-total observada para a Fase 1 de operação, corroborando com a hipótese de inibição do processo de desnitrificação pela elevação da alcalinidade. Dessa forma, sob o ponto de vista de remoção de N-total, a Fase 1 pode ser considerada como a de melhor desempenho.

Ainda como resultado, foi possível verificar que nenhuma fase de estudo apresentou eficiências de remoção de DQO que pudessem ser consideradas estatisticamente distintas. De forma similar, as eficiências de remoção de N-total das fases 2 e 3 não podem ser consideradas distintas.

É importante destacar que as alterações operacionais não provocaram efeitos estatisticamente significativos na remoção de DQO em nenhuma das etapas de operação, indicando novamente a independência da remoção de DQO e da desnitrificação.

5.6. Ensaios Cinéticos

5.6.1. Ensaios de nitrificação

O ensaio de nitrificação via N-amoniaco apresentou duração de pouco menos de 42 horas, com concentração inicial de N-amoniaco igual a 30 mg.L^{-1} . Durante o monitoramento foi possível observar que houve predominância na formação de N-nitrito, com a concentração de N-nitrato permanecendo estável durante o ensaio, com valores próximos a $2,13 \text{ mg.L}^{-1}$, conforme pode ser verificado na Figura 30 e na Figura 31.

Em função do processo de nitrificação não ter se apresentado significativo, o mesmo foi desconsiderado do cálculo da velocidade de nitrificação.

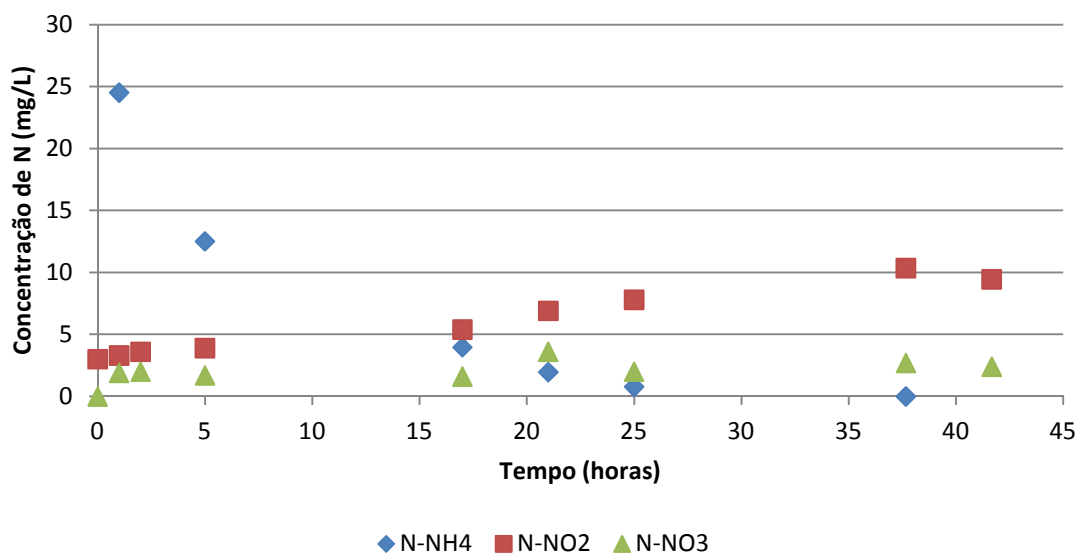


Figura 30 - Variação da concentração de N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato no perfil temporal do ensaio de nitrificação via N-amoniaco para o teste 1.

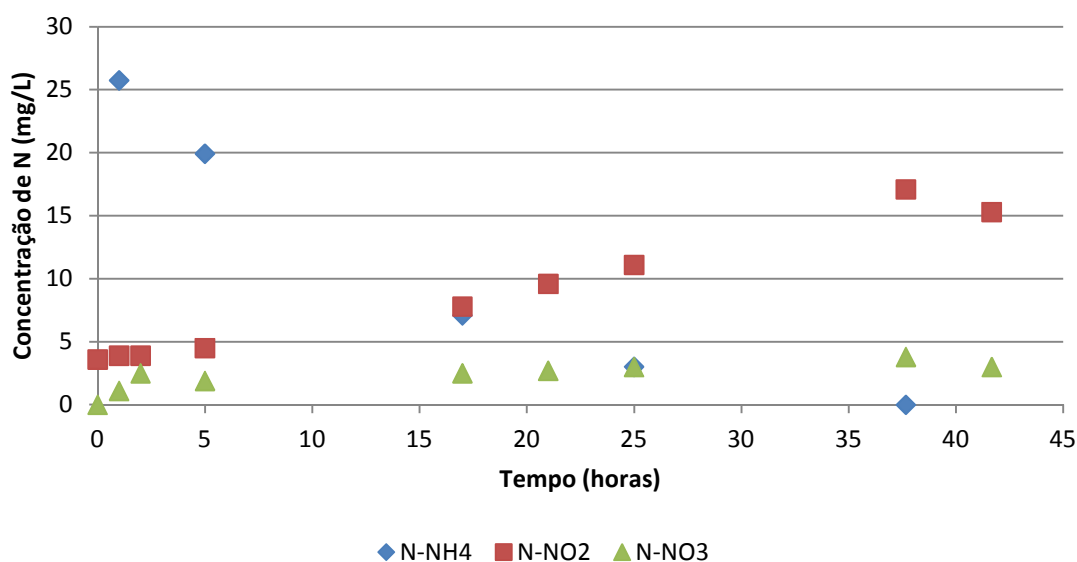


Figura 31 - Variação da concentração de N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato no perfil temporal do ensaio de nitrificação via N-amoniaco para o teste 2.

A Figura 32 apresenta o ajuste de primeira ordem do modelo cinético para o decaimento de N-amoniaco no ensaio de nitrificação via N-amoniaco. É possível verificar que o ajuste de primeira ordem mostrou-se adequado para o conjunto de dados, apresentando um coeficiente de correlação (R^2) de 0,99.

A expressão cinética obtida para o decaimento do N-amoniaco está apresentada na Equação 39.

$$C_s = C_0 \times e^{-0,11524 \times t} \quad (\text{Equação 39})$$

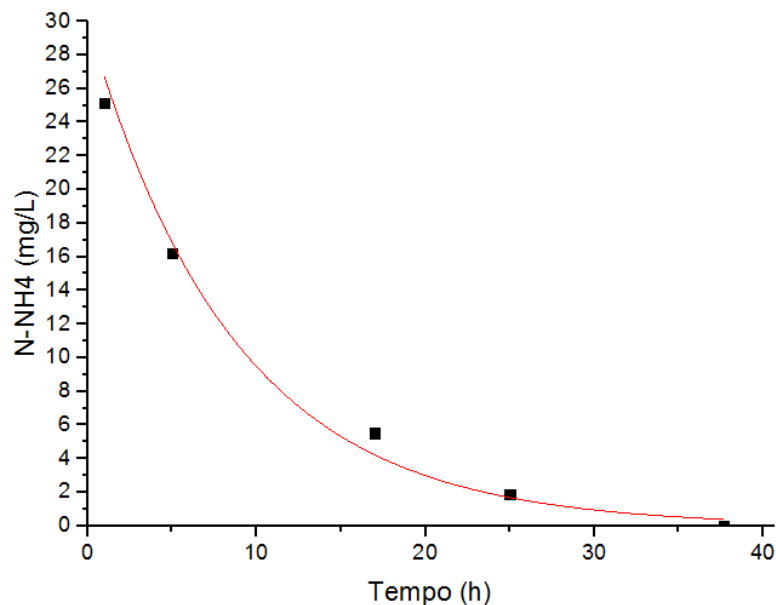


Figura 32 - Ajuste de primeira ordem do modelo cinético para o decaimento de N-amoniacoal no ensaio de nitrificação via N-amoniacoal (valores médios dos testes 1 e 2).

Após a obtenção da expressão do decaimento do N-amoniacoal em função do tempo, foi possível realizar a diferenciação da função para a obtenção da velocidade máxima de nitrificação. Como resultado, a velocidade específica máxima para a nitrificação foi de $9,04 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e a constante cinética de primeira ordem igual a $0,12 \text{ h}^{-1}$.

Moura (2011), Moura (2014) e Santos (2014) ao realizarem ensaios cinéticos para nitrificação via N-amoniacoal, identificaram que a velocidade de nitrificação seguia um modelo cinético de ordem zero, ou seja, o decaimento do N-amoniacoal foi independente da concentração desse substrato. Resultado diferente foi obtido por Villaverde *et al.* (1997), que verificaram a ocorrência de alterações na velocidade de nitrificação em função do pH, concentração de amônia livre e concentração de N-amoniacoal disponível.

Como pode ser observado na Figura 32, o ajuste do Modelo de Monod para uma cinética de primeira ordem indicou que a velocidade de nitrificação foi dependente da concentração de N-amoniacoal disponível.

A velocidade de nitrificação manteve-se abaixo do estudo apresentado por Villaverde *et al.* (1997), no qual foram obtidas velocidades de nitrificação entre $15 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $50 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Moura (2011), Moura (2014) e Santos (2014) também obtiveram valores inferiores ao apresentado por Villaverde *et al.* (1997), com valores médios de, respectivamente, $1,43 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$, $2,7 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $5,48 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

A menor velocidade de nitrificação pode ser atribuída à heterogeneidade da biomassa envolvida nos bioensaios, diferentemente das condições estudadas por Villaverde *et al.* (1997)

para as quais a biomassa foi predominantemente nitrificante. Dessa forma, a concentração de SSV obtida não está relacionada apenas aos organismos nitrificantes, levando a uma redução no valor da velocidade específica de nitrificação.

O perfil temporal de concentração de N-nitrito e N-nitrato foi monitorado por pouco menos de 38 horas. A Figura 33 e a Figura 34 trazem o perfil temporal traçado para o ensaio de nitrificação via N-nitrito nos testes 1 e 2.

Foi possível observar, pelas Figuras 33 e 34, que a concentração de N-nitrito e N-nitrato permaneceu constante ao longo de todo o monitoramento, indicando que as espécies responsáveis pela nitratação não estavam presentes, em quantidade significativa, na biomassa do reator na Fase 3. Dessa forma, destaca-se que a seleção provocada pelas condições operacionais do sistema inibiu o crescimento das oxidadoras de nitrito e favoreceu as oxidadoras de amônia.

Vale destacar, que no início do ensaio cinético de nitrificação via N-amoniaco, para as maiores concentrações de N-amoniaco, a velocidade de nitrificação superou as velocidades apresentadas por Moura (2011), Moura (2014) e Santos (2014), indicando potencial da biomassa para realização da nitrificação parcial da amônia.

Para concentrações iniciais de N-amoniaco similares às utilizadas no presente estudo, Moura (2011), Moura (2014) e Santos (2014) obtiveram tempos de duração dos ensaios de nitrificação de N-amoniaco que não excederam 10 horas, valores significativamente inferiores aos apresentados no presente trabalho, apesar deste apresentar maiores velocidades iniciais de nitrificação. Isso se deve à baixa produção de biomassa no reator, e, conseqüentemente, menor aderência no material suporte.

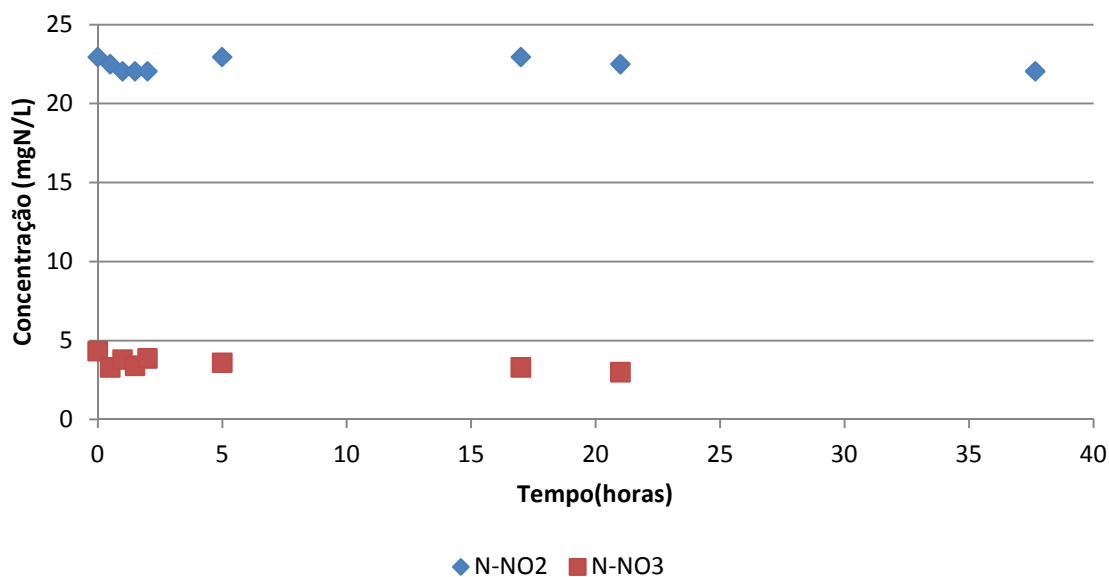


Figura 33 - Variação da concentração de N-nitrito e N-nitrato no perfil de nitrificação via N-nitrito no teste 1.

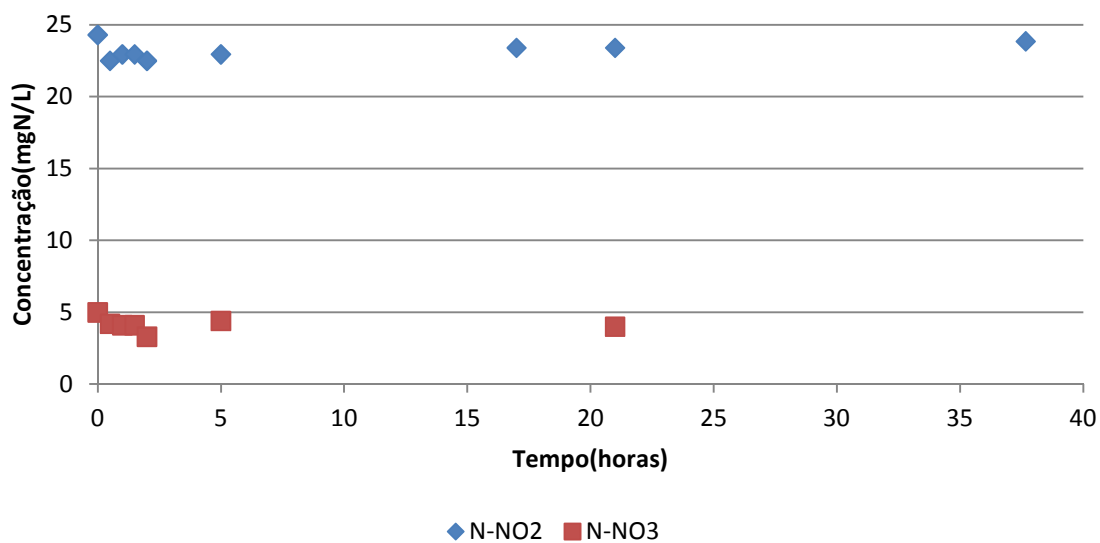


Figura 34 - Variação da concentração de N-nitrito e N-nitrato no perfil de nitrificação via N-nitrito no teste 2.

5.6.2. Ensaio de potencial heterotrófico

O ensaio de potencial heterotrófico também foi realizado com a biomassa da Fase 3 de operação, e, apresentou a mesma duração do ensaio de nitrificação via N-amoniacoal. A concentração inicial de matéria orgânica, em termos de DQO, foi de $150 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

A Figura 35 apresenta o perfil temporal de DQO para o ensaio de potencial heterotrófico da biomassa para os testes 1 e 2. É possível observar que os dois testes apresentaram resultados similares, indicando boa reprodutibilidade da duplicata.

De forma similar ao realizado para o ensaio de nitrificação, o ajuste dos dados médios foi realizado utilizando como base o Modelo Cinético de Monod, para baixas concentrações de substrato, tornando possível o ajuste de uma expressão cinética de primeira ordem.

A Figura 36 apresenta a curva do modelo cinético proposto para o decaimento da DQO no ensaio realizado. É possível observar que o modelo mostrou-se adequado para o conjunto de dados, apresentando um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,94.

A expressão cinética obtida para o decaimento da DQO está apresentada na Equação 41.

$$C_{DQO} = C_0 x e^{-0,05965 xt} \text{ (Equação 41)}$$

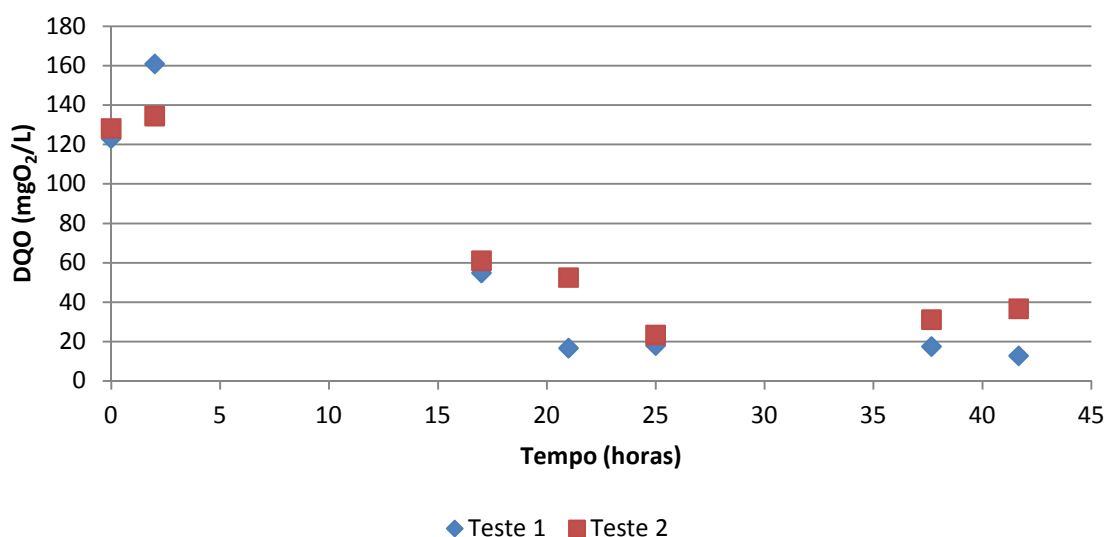


Figura 35 - Variação da DQO no perfil temporal do ensaio de potencial heterotrófico para os testes 1 e 2.

A partir da expressão cinética obtida para o decaimento da DQO, realizou-se a diferenciação para obtenção da velocidade máxima de consumo do substrato. Como resultado, a velocidade específica máxima para a remoção de DQO foi de $24,65 \text{ mgDQO.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e constante cinética de primeira ordem igual a $0,06 \text{ h}^{-1}$.

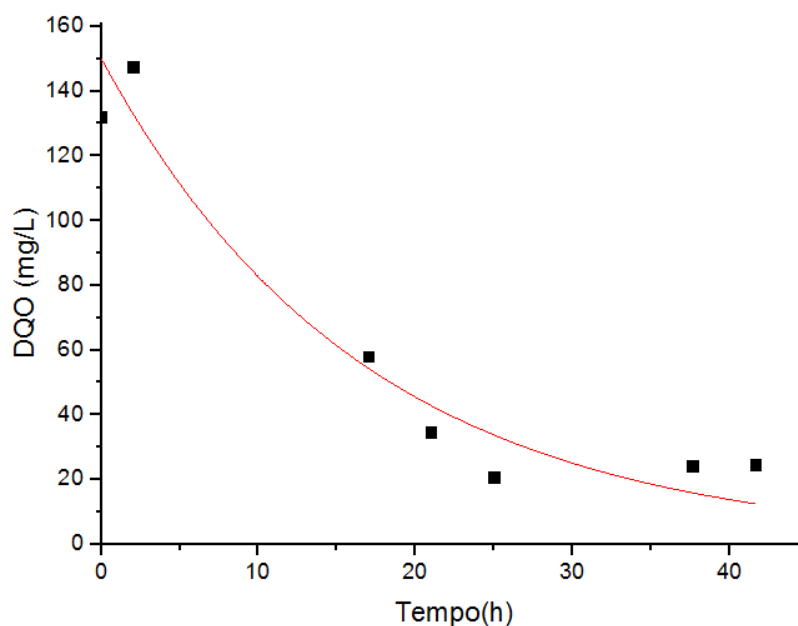


Figura 36 – Ajuste do decaimento de DQO no ensaio cinético de potencial heterotrófico (valores médios dos testes 1 e 2).

5.6.3. Ensaio de desnitrificação heterotrófica

Para o ensaio de desnitrificação heterotrófica a relação DQO/N foi mantida em $25,2 \pm 2,3$ com o intuito de garantir excesso de elétrons para o processo de desnitrificação. O ensaio teve duração de pouco menos de 20 horas, com concentração inicial de N-nitrito de 20 mg.L^{-1} .

A Figura 37 traz a variação da concentração de N-nitrito nos testes 1 e 2 de desnitrificação heterotrófica. É possível verificar que a duplicata apresentou comportamento semelhante, indicando uma boa reprodução do ensaio.

Diferentemente do resultado apresentado para os ensaios de nitrificação via N-nitrito e potencial heterotrófico, o conjunto de dados da desnitrificação heterotrófica não pode ser satisfatoriamente ajustado em um modelo cinético de Monod de primeira ordem. Nesse caso, o melhor ajuste foi obtido com um modelo de decaimento de ordem zero, como pode ser verificado na Figura 38. O coeficiente de correlação obtido (R^2) foi de 0,93.

A expressão cinética obtida para o ajuste linear está apresentada na Equação 42.

$$C = 23,99 - 1,14 \, xt \quad (\text{Equação 42})$$

A velocidade específica de desnitrificação heterotrófica foi de $1,80 \text{ mgN.gSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e constante cinética de ordem zero igual a $1,14 \text{ mgN.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Comparando a velocidade específica de desnitrificação com os valores obtidos por Moura (2011), Moura (2014) e Santos (2014), operando sistemas similares (Tabela 16), mas submetidos à aeração intermitente, é possível verificar que o presente trabalho apresentou velocidade específica de desnitrificação

heterotrófica significativamente inferior. Tal fato se justifica pela baixa disponibilidade de matéria orgânica no afluente ao reator, levando à inibição do crescimento de microrganismos capazes de realizar a desnitrificação utilizando a matéria orgânica como substrato.

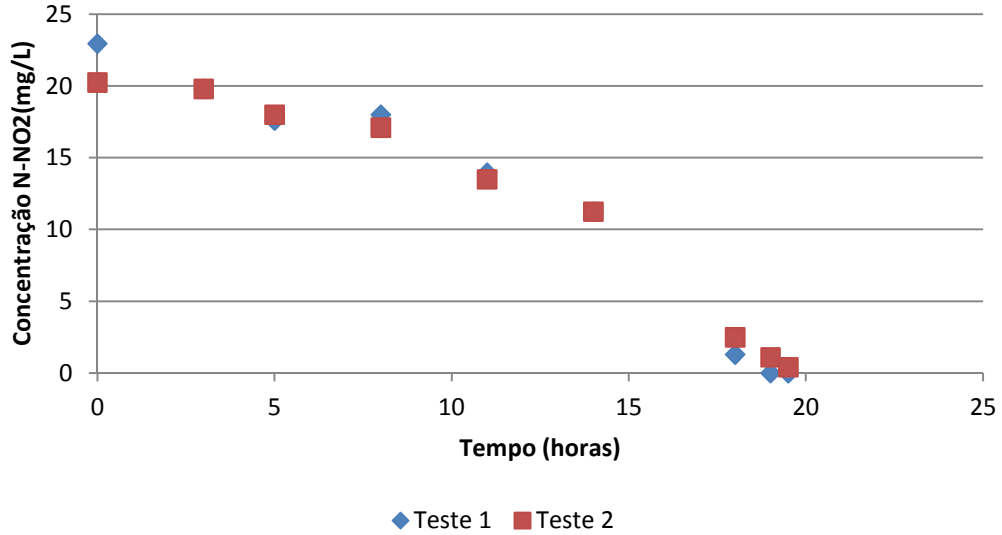


Figura 37 - Variação temporal da concentração de N-NO₂ para os testes 1 e 2 do ensaio de desnitrificação heterotrófica.

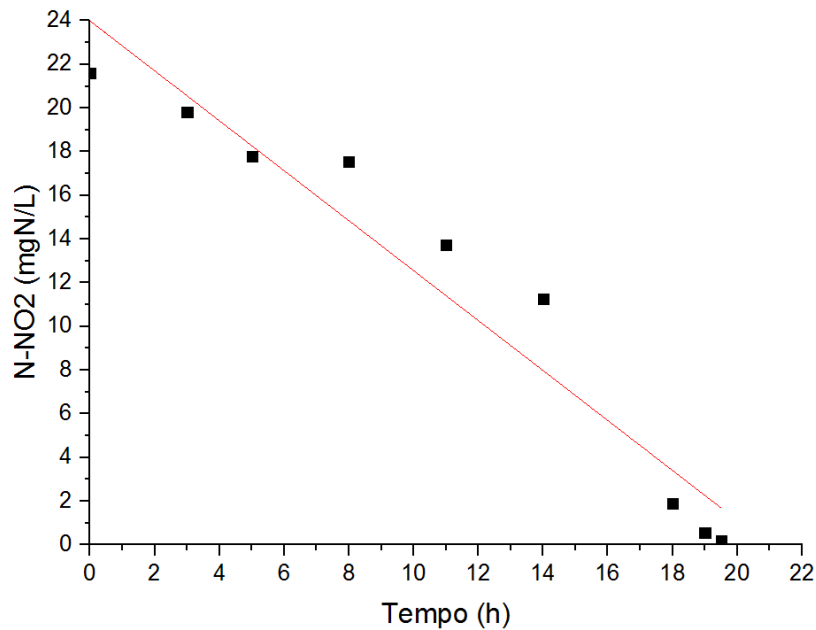


Figura 38 - Ajuste de ordem zero o decaimento de N-nitrito no ensaio de desnitrificação heterotrófica (valores médios dos testes 1 e 2).

Tabela 16 - Velocidades de desnitrificação obtidas em trabalhos operando sistemas SND similares.

| Reator | Inóculo | Água residual | Relação C/N | Desnitrificação (mgN-NO _x .gSSV ⁻¹ .h ⁻¹) | Autores |
|--------|-------------------------------|------------------------------|-------------|---|-------------------|
| SND | Lodo anaeróbio + lodo aeróbio | Efluente pré-tratado em UASB | 25,2* | 1,8 mgN-NO ₂ .gSSV ⁻¹ .h ⁻¹ | Presente trabalho |
| SND | Lodo anaeróbio | Efluente Sintético | 8 | 3,4 mgN-NO ₃ .gSSV ⁻¹ .h ⁻¹ | Moura (2011) |
| SND | Lodo aeróbio | Esgoto sanitário | 10 | 7,3 mgN-NO ₃ .gSSV ⁻¹ .h ⁻¹ | Moura (2014) |
| SND | Lodo anaeróbio +lodo aeróbio | Efluente sintético | 7,6 | 6,59 mgN-NO ₃ .gSSV ⁻¹ .h ⁻¹ | Santos (2014) |

*Em termos de DQO/N

5.6.4. Teste de desnitrificação autotrófica

O ensaio foi realizado para uma relação N/S equivalente à metade do valor estequiométrico para a reação completa. Dessa forma, no presente ensaio, a relação N/S obtida foi de $0,80 \pm 0,08$. O ensaio teve duração de pouco mais de 4 horas, e foi finalizado devido ao consumo total do sulfeto adicionado.

A Figura 39 apresenta o perfil temporal de concentrações de sulfeto e N-nitrito para as duplicatas do teste de desnitrificação autotrófica.

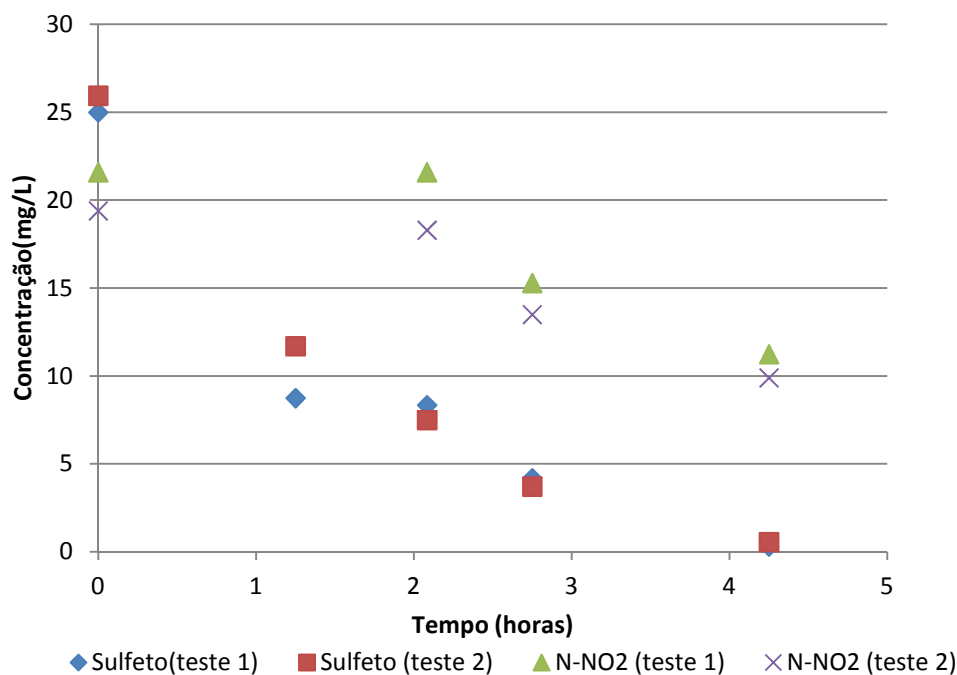


Figura 39 - Perfil temporal de concentrações de sulfeto e N-nitrito para os testes 1 e 2 no ensaio de desnitrificação autotrófica.

A Figura 39 permite observar que nas 2 horas iniciais o decaimento de sulfeto não esteve atrelado ao consumo de N-nitrito, uma vez que este apresentou pequena variação nas 2 horas iniciais. Como hipótese, tal comportamento pode estar atrelado à ocorrência de baixa concentração de OD no sistema, mesmo após o fluxo de N₂. Dessa forma, processo de oxidação do sulfeto via oxigênio pode ter ocorrido nas duas primeiras horas do ensaio.

No entanto, após as 2 horas iniciais, o decaimento do N-nitrito e do sulfeto apresentaram comportamento similar, indicando que a desnitrificação autotrófica pode ser um processo atuante no sistema estudado.

Os dados obtidos em registros da operação do sistema de tratamento de água residuária da empresa INCOFAP indicaram a presença de sulfeto no efluente industrial. No efluente do reator UASB, água residuária objeto do presente estudo, a concentração de sulfeto variou, de acordo com os dados citados, de 30 a 80 mgS²⁻.L⁻¹. Com as diluições realizadas para a alimentação do reator SND, essas concentrações variaram de 6 a 16 mgS²⁻.L⁻¹ para as Fases 1 e 2 e de 3 a 8 mgS²⁻.L⁻¹ para a Fase 3.

O elevado pH do efluente do UASB permite a retenção do sulfeto produzido na fase líquida (Madigan *et al.*, 2006), o que garantiria a disponibilidade para o reator SND proposto. A atividade sulfetogênica observada em teste com biomassa e a lacuna de doador de elétrons para a desnitrificação heterotrófica (Figura 25) indicam a participação da desnitrificação autotrófica com sulfeto na remoção global de nitrogênio.

Entretanto, de acordo com a estequiometria da reação de conversão de N-nitrito a nitrogênio gasoso via desnitrificação autotrófica (Equação 12), o requerimento de sulfeto foi bem superior aos valores apresentados para o efluente do reator UASB.

5.7. Localização da Bacia do Rio Chibarro

A bacia do rio Chibarro abrange os municípios de São Carlos, Ibaté e Araraquara, todos localizados na região central do Estado de São Paulo. A Figura 40 traz os limites municipais (em verde), bem como a delimitação da área de drenagem do rio Chibarro (em azul) e da área da bacia hidrográfica (em vermelho).

O rio Chibarro apresenta sua nascente localizada no município de São Carlos e sua foz em Araraquara, desaguando no rio Jacaré-Guaçu após percorrer, aproximadamente, 54 km. A bacia do rio Chibarro apresenta uma área de, aproximadamente, 417 km².

De acordo com o Decreto 10.755, de 22 de novembro de 1977, que dispõe sobre o enquadramento dos corpos d'água do Estado de São Paulo, o rio Chibarro é enquadrado como um rio de Classe 3. Segundo o Art. 7º do Decreto 8.468, de 8 de setembro de 1976, são definidos da seguinte forma:

“III — CLASSE 3 — águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à preservação de peixes em geral e de outros elementos da fauna e da flora e à dessedentação de animais;”

As referências bibliográficas a respeito da bacia do rio Chibarro são escassas, carecendo de estudos de caracterização da bacia, com destaque para o uso e ocupação do solo.

Em uma avaliação menos refinada, é possível observar pela Figura 40 que ocorre a predominância de usos agrícolas e pastagens na bacia de estudo. A maior parcela urbana da bacia está localizada no município de Araraquara-SP, drenada pelo ribeirão do Ouro, afluente de margem direita do rio Chibarro. Ainda assim, segundo Teixeira *et al.* (2008) a bacia do ribeirão do Ouro está ocupada predominantemente por áreas agrícolas e pastos, abrangendo 57,6 % da área total da bacia. As áreas urbanas ocupam 27,1 % e as áreas verdes (incluindo reservas legais e matas ciliares), apenas 13,3 %.

Na avaliação, as áreas de coloração cinza foram consideradas urbanas, a coloração verde claro foi classificada como área de pastagens ou usos agrícolas, e as áreas de coloração verde escuro foram consideradas áreas verdes (matas ciliares, reservas legais).

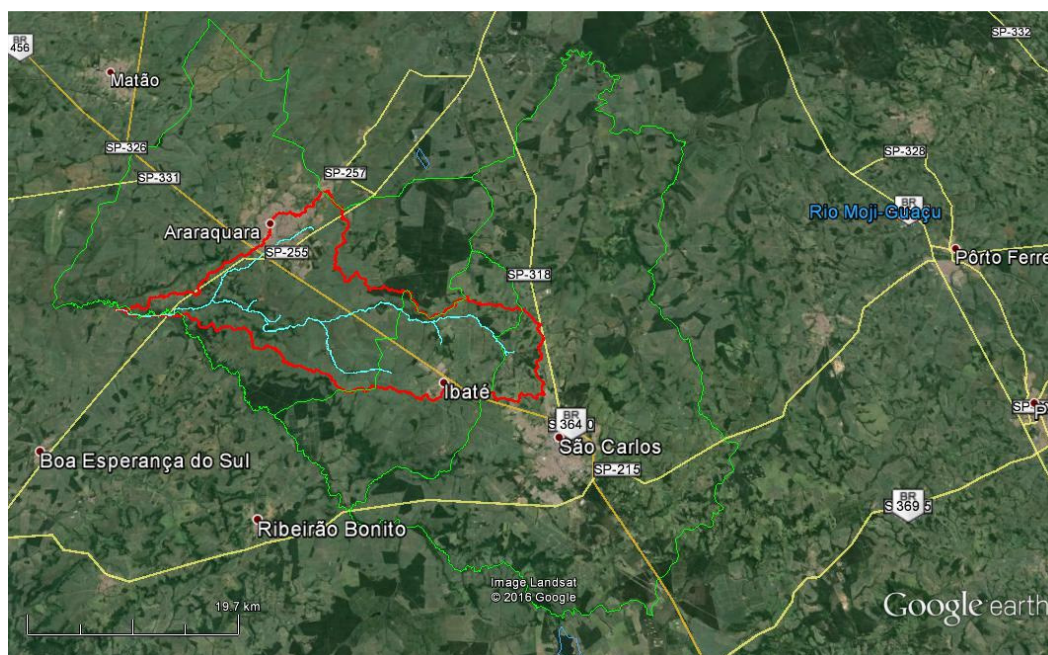


Figura 40 - Localização da bacia hidrográfica do rio Chibarro.

A Figura 41 apresenta a pluviometria da bacia do rio Chibarro, utilizando o mapa de isoeitas (CPRM, 2011).

A máxima precipitação média na bacia foi de 1525 mm/ano, enquanto a menor foi de 1428 mm/ano. Dessa forma, aplicando-se a referida interpolação, foi possível obter a precipitação média de 1505 mm/ano para a bacia do rio Chibarro.

De acordo com o Despacho DAEE publicado no Diário Oficial do Estado de São Paulo do dia 28/12/2011 (Página 96, Executivo - Caderno 1), a empresa INCOFAP está autorizada para o lançamento do efluente no rio Chibarro, nas coordenadas UTM (Km):N 7.578,5 , E 804,80 - MC 51.

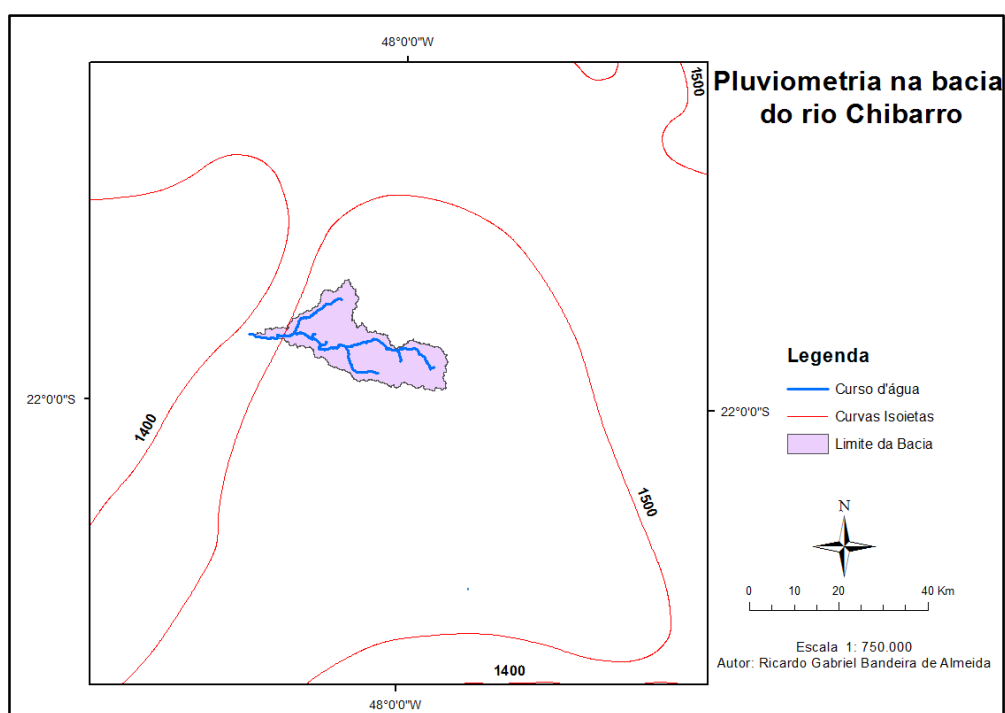


Figura 41 - Pluviometria na bacia do rio Chibarro.

A área de drenagem até o ponto de lançamento do efluente da INCOFAP é de 129 km², representando cerca de 30% da área total de drenagem na bacia do rio Chibarro. A Figura 42 traz o mapa indicativo da área total da bacia do rio Chibarro e a área de drenagem até o ponto de lançamento do efluente da empresa INCOFAP.

A bacia hidrográfica do rio Chibarro enquadra-se, de acordo com o modelo de regionalização elaborado por DAEE (1988), na região hidrográfica M para os parâmetros a, b, X₁₀, A e B. Em relação ao parâmetro C, a região hidrológica na qual o rio Chibarro se enquadra é a região Z. Dessa forma, o resumo dos parâmetros obtidos está apresentado na Tabela 17.

Como resultado da aplicação do método de regionalização da vazão para a obtenção da vazão média de longo prazo e da vazão de referência ($Q_{7,10}$) no rio Chibarro, foi possível obter, respectivamente, 1302 e 537 L/s para o ponto de lançamento do efluente da INCOFAP.

A coleta das amostras para determinação dos parâmetros necessários para a modelagem da autodepuração foi realizada à montante do lançamento da INCOFAP, segundo metodologia apresentada no item 4.12.

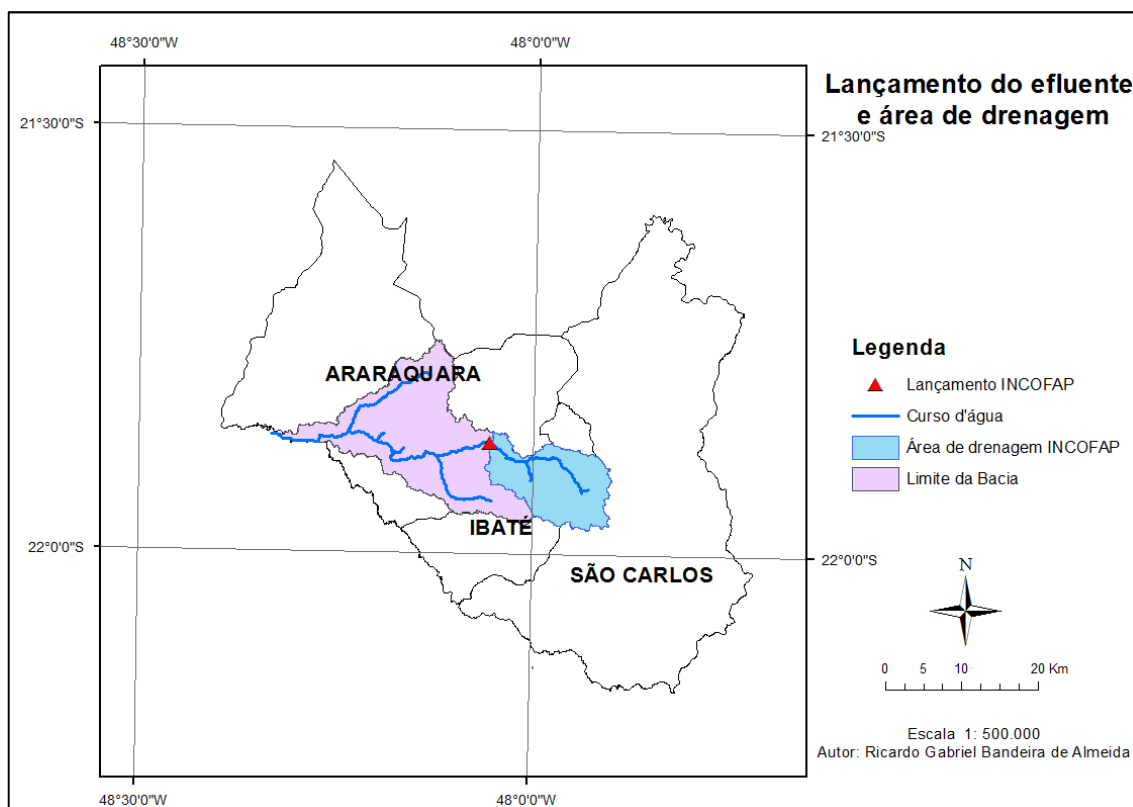


Figura 42 - Localização do lançamento do efluente da INCOFAP e respectiva área de drenagem.

Tabela 17 - Parâmetros para determinação da vazão por regionalização.

| Parâmetros | Valores |
|------------|---------|
| a | -4,62 |
| b | 0,0098 |
| X_{10} | 0,759 |
| A | 0,6141 |
| B | 0,0257 |
| C | 0,85 |

O ponto de coleta apresentou como coordenadas $S21^{\circ}52'16,6''$ e $W48^{\circ}02'52,1''$, distando, aproximadamente, 1 km do ponto de lançamento do efluente da INCOFAP. Os pontos podem ser verificados na Figura 43.

A Figura 44 traz a imagem da seção utilizada para as coletas. É possível observar que o local escolhido apresentava-se em um trecho retilíneo com escoamento próximo ao uniforme, com o objetivo de evitar coletas de zonas estratificadas e garantir maior representatividade para as amostras coletadas.

Como já mencionado, foram realizadas duas visitas de campo para a obtenção dos parâmetros necessários para modelagem, sendo uma no dia 14/08/15 e outra em 21/01/16, abrangendo os períodos de estiagem e chuvoso, com o intuito de possibilitar maior representatividade dos dados obtidos.

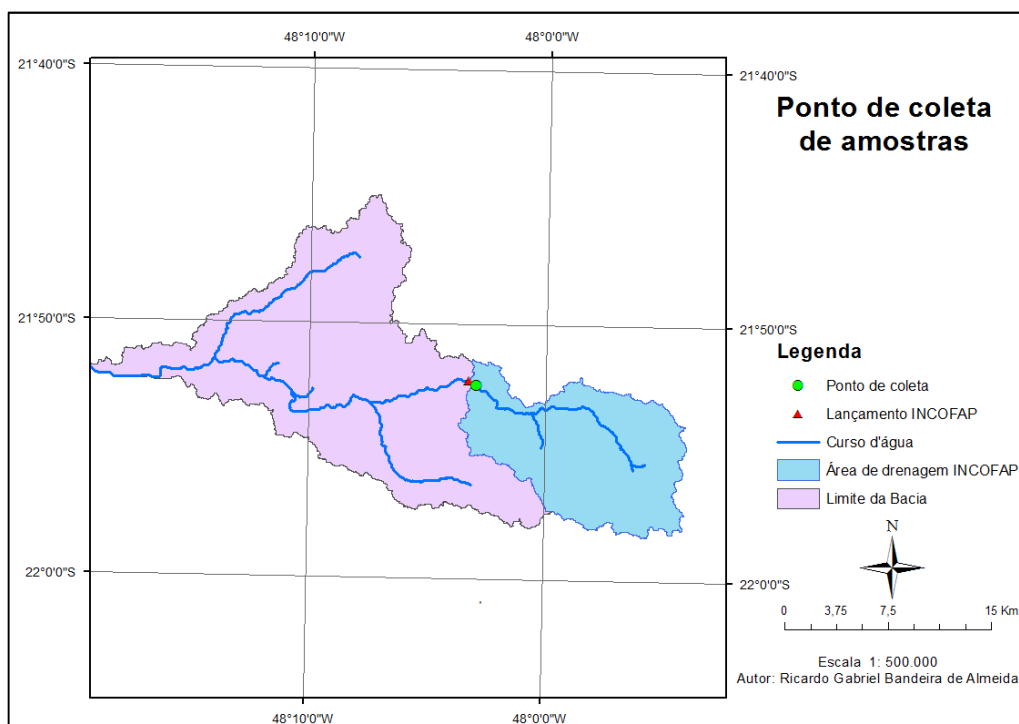


Figura 43 - Localização do ponto de coleta de amostra do rio Chibarro para modelagem e do ponto de lançamento da INCOFAP.



Figura 44 - Foto da seção utilizada para as coletas de amostras do rio Chibarro.

A Figura 45 apresenta o perfil transversal para a seção utilizada para o monitoramento dos parâmetros de interesse. Como pode ser observado, ao todo foram levantados 15 pontos. A largura molhada foi de 6,60m, e, a área molhada de 3,05 m².

Para a determinação dos parâmetros de qualidade da água, foram realizadas coletas em cinco pontos da seção transversal, com distância de 132 cm, com exceção dos pontos de margens, nos quais a distância até a margem foi de 66 cm.

A Tabela 18 apresenta a média dos parâmetros medidos para as duas campanhas de coleta. Em todos os pontos de coleta, a concentração de N-nitrito foi inferior ao limite de detecção do método analítico.

A empresa INCOFAP também realiza o monitoramento da qualidade do rio Chibarro à montante do lançamento do efluente. Dessa forma, optou-se por utilizar o valor de DBO médio fornecido pela INCOFAP (Tabela 26 - ANEXO II), uma vez que as amostras mensais seriam mais representativas do que as duas coletas realizadas no presente estudo. Portanto, para a DBO_{5,20} do rio Chibarro à montante do lançamento foi adotado o valor de 2,1mgO₂.L⁻¹.

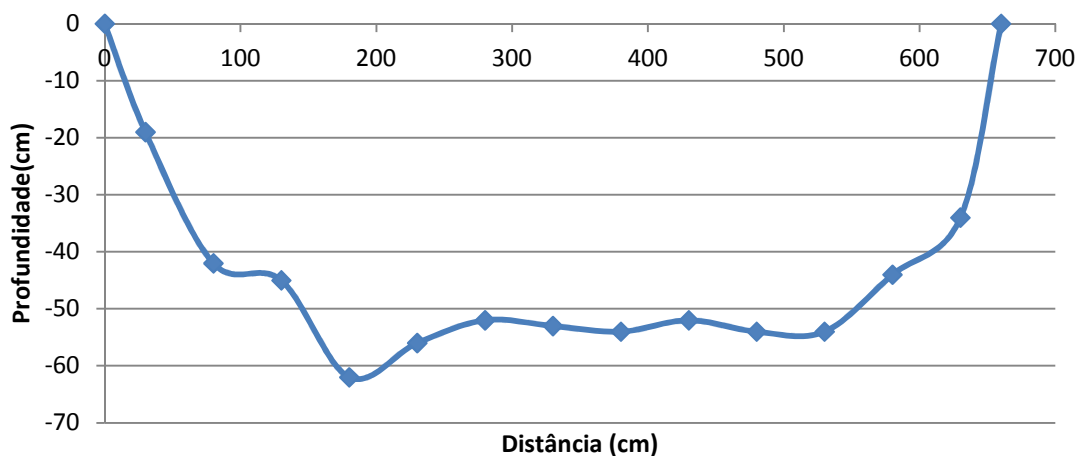


Figura 45 - Perfil transversal da seção de controle do rio Chibarro.

Tabela 18 - Média dos parâmetros de qualidade da água determinados analiticamente.

| OD (mg/L) | Temperatura (°C) | pH | Condutividade (µS/cm) 25°C | Turbidez (NTU) | Nitrato (mgN/L) | N-amoniacal (mgN/L) |
|-----------|------------------|------|----------------------------|----------------|-----------------|---------------------|
| 5,40 | 20 | 6,69 | 35,5 | 6,0 | 0,52 | 12,6 |

Pelo método de Yotsukura apresentado no item 4.14 foi possível calcular a distância de mistura do efluente para a vazão média e para a vazão de referência, como resultado, as distâncias obtidas foram de, respectivamente, 148 m e 360 m.

Tais distâncias podem ser adotadas como desprezíveis ao se considerar todo o trecho do rio Chibarro (36 km). No entanto, a coleta das amostras realizadas pela INCOFAP à jusante do lançamento, localiza-se a cerca de 500 m. Dessa forma, para períodos com velocidade de escoamento acima da média, é possível que a área de coleta ainda não apresente a mistura completa do efluente.

A Tabela 19 traz os valores recomendados para os coeficientes cinéticos presentes no modelo de Streeter-Phelps modificado com as respectivas referências bibliográficas, além de apresentar os valores adotados no presente estudo para a simulação dos cenários.

Tabela 19 - Coeficientes recomendados e adotados para o Streeter-Phelps modificado.

| Coeficiente | Valor recomendado | Referência | Valor adotado |
|-----------------------------|---|---------------------|------------------------|
| | 0,12-0,24 dia ⁻¹ | | |
| K ₁ | Para rios recebendo efluente secundário | Von Sperling (2014) | 0,20 dia ⁻¹ |
| | 0,09-0,21 dia ⁻¹ | | |
| K ₁ [*] | Para águas limpas | Von Sperling (2014) | 0,15 dia ⁻¹ |
| K _{ai} | 0,15 – 0,25 l/d | Von Sperling (2007) | 0,20 L/d |
| K _{in} | 0,10 – 0,5 l/d | Von Sperling (2007) | 0,30 L/d |
| K _{ini} | 0,6 m ³ /gO ₂ | Gonçalves (2009) | 0,6 |
| K _{ina} | 0,6 m ³ /gO ₂ | Gonçalves (2009) | 0,6 |
| Θ | 1,08 | Gonçalves (2009) | 1,08 |

*Utilizada para cenário sem lançamento do efluente.

5.8. Cenários

Os cenários elaborados apresentam uma análise comparativa entre a melhor condição operacional do reator SND estudado, o flotador por ar dissolvido da INCOFAP (última unidade do tratamento), o reator UASB da INCOFAP, e uma situação sem nenhum lançamento de água residuária no corpo hídrico.

Para o sistema de reatores SND proposto serão adotados cinco reatores em paralelo com o intuito de se obter a mesma qualidade do efluente apresentada no presente estudo, uma vez que o reator, na Fase 1, recebeu apenas 20% da carga do efluente do reator UASB.

Destaca-se que, atualmente, a indústria dispõe de sistema convencional de pós-tratamento de efluente de reator UASB, com a última unidade sendo o Flotador por Ar Dissolvido (após o sistema de lagoas aeradas), conforme abordado no item 3.2.

Outro objeto de avaliação foi a variação da vazão do rio Chibarro, com cenários para a vazão média e para a vazão de referência ($Q_{7,10}$ de acordo com o a Lei Estadual nº 9.034/94). Com a vazão média foi possível observar o comportamento médio do perfil de OD ao longo do tempo em função do lançamento da INCOFAP. No entanto, a legislação exige que a qualidade do rio, relacionada ao seu enquadramento, seja mantida nas vazões de referência (CONAMA 430/2011), representando o perfil de OD do rio Chibarro para a condição crítica.

A Tabela 20 apresenta os limites estabelecidos para os parâmetros nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal e oxigênio dissolvido para os rios enquadrados como classe 3.

Tabela 20 - Padrões de qualidade da água para rios Classe 3.

| Parâmetro | Limite | Referência |
|---------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| N-NO ₃ | 10 mgN.L ⁻¹ | CONAMA 357/05 |
| N-NO ₂ | 1 mgN.L ⁻¹ | CONAMA 357/05 |
| N-NH ₄ | 13,3 mg.L ⁻¹ para pH<7,5 | CONAMA 357/05 |
| OD | Não inferior a 4 mg.L ⁻¹ | Decreto estadual 8468/76 |
| DBO _{5,20} | Não superior a 10 mg.L ⁻¹ | Decreto estadual 8468/76 |

Os padrões de lançamento de efluentes para os mesmos parâmetros apresentados na Tabela 20 podem ser visualizados na Tabela 21.

Os dados de qualidade do efluente das unidades abordadas na presente modelagem foram obtidos da média dos valores apresentados durante o monitoramento realizado pela empresa INCOFAP para o ano de 2015, e podem ser visualizados na Tabela 26 do ANEXO II. Apenas as concentrações de oxigênio dissolvido foram estimadas.

É importante destacar que para a modelagem aplicada, foi adotada a concentração de OD no efluente do reator UASB igual a 0 mg.L⁻¹, já para o efluente do Flotador por Ar Dissolvido a concentração adotada foi igual a concentração de saturação do oxigênio, conforme apresentado nas equações 17 e 18.

Os dados de DBO_{5,20} do rio Chibarro utilizados para a modelagem também foram obtidos do monitoramento realizado pela INCOFAP no mesmo ponto em que foram realizadas as coletas do presente estudo, optando-se pela utilização do valor médio de todas as coletas.

Tabela 21 - Padrões de lançamentos de efluentes diretamente em corpo hídrico.

| Parâmetro | Limite | Referência |
|---------------------|---|--------------------------|
| N-NO ₃ | Não citado | - |
| N-NO ₂ | Não citado | - |
| N-NH ₄ | 20 mgN.L ⁻¹ | CONAMA 357/05 |
| OD | Não citado | - |
| DBO _{5,20} | Não superior a 60 mg.L ⁻¹ ou 80% de remoção | Decreto estadual 8468/76 |

A DBO_{5,20} para o sistema de reatores SND proposto foi calculada a partir dos dados enviados pela INCOFAP para o efluente em cada unidade de tratamento (Tabela 26 - ANEXO II). Foi possível observar que a relação média DBO_{5,20}/DQO para todas as unidades foi de 53 ± 3%. O baixo desvio padrão demonstra a estabilidade na relação DBO/DQO nas diferentes unidades de tratamento, dessa forma, a DBO_{5,20} para o efluente do reator estudado foi obtida de forma indireta pela relação com a DQO fornecida pela INCOFAP.

A eficiência de remoção de DQO total para a Fase 1 de operação do reator em estudo foi de 81 ± 12%. Aplicando-se tal eficiência à DQO total média efluente ao reator UASB da INCOFAP, e tendo como hipótese a manutenção da relação média DBO/DQO, foi possível obter a DBO_{5,20} de 48 mgO₂.L⁻¹ para o efluente do sistema de reatores SND, considerando a carga de 100% do efluente.

Em relação aos lançamentos de efluentes, deve ser observado o enquadramento nos padrões de emissão estabelecidos pela legislação vigente (Tabela 21). A Tabela 22 traz os parâmetros monitorados do efluente para as unidades de tratamento propostas.

Tabela 22 - Características dos efluentes das unidades de tratamento para a carga de 100%.

| Unidade | DBO_{5,20} (mgO₂.L⁻¹) | N-NH₄ (mgN.L⁻¹) | N-NO₃ (mgN.L⁻¹) | N-NO₂ (mgN.L⁻¹) |
|----------------|--|--|--|--|
| Flotador | 703,00 | 810,00 | 48,58 | 0,00 |
| UASB | 1208,00 | 1006,00 | 48,12 | 0,00 |
| SND | 47,91 | 104,62 | 184,14 | 81,61 |

Apesar do efluente do Flotador apresentar DBO_{5,20} acima de 60 mg.L⁻¹, satisfaz a eficiência de 80% de remoção de DBO. O sistema de reatores SND caracteriza-se pelo efluente de menor carga orgânica, satisfazendo a DBO máxima para lançamento. Já o efluente

do reator UASB não satisfaz a eficiência de remoção de 80% da DBO e promove um lançamento superior a 60 mg.L^{-1} de $\text{DBO}_{5,20}$.

Dessa forma, é possível destacar que o reator UASB necessita de um pós-tratamento para remoção de matéria orgânica e nitrogênio, enquanto o Flotador e o SND necessitam de pós-tratamento apenas para remoção de nitrogênio.

5.8.1. Cenário para vazão média

A Figura 46 traz os perfis de oxigênio ao longo do rio Chibarro para as seguintes condições: lançamento direto do efluente do UASB; lançamento do efluente do flotador por ar dissolvido; lançamento do efluente do sistema de reatores SND proposto; sem nenhum lançamento. Todas as condições consideraram apenas 100% da carga real do efluente da INCOFAP.

É possível verificar que para a vazão média, a modelagem indicou, que para todas as unidades de tratamento, os comportamentos do perfil de oxigênio após o lançamento do efluente no rio Chibarro foram semelhantes, não excedendo a diferença de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para a condição sem lançamento. Tal fato se deve ao elevado potencial de diluição do rio em condições de vazão média, uma vez que a vazão de lançamento da INCOFAP é de apenas $7,3 \text{ L/s}$, que representa menos de 0,6% da vazão média do rio Chibarro.

Ainda cabe destacar o perfil de recuperação de OD para o sistema de reatores SND, cuja diferença é praticamente imperceptível, visualmente, para a condição sem lançamento. A diferença máxima para a condição sem lançamento de efluente não ultrapassa $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$, representando o melhor cenário para tratamento do efluente da INCOFAP ao se considerar o perfil de OD no rio Chibarro.

A concentração de oxigênio dissolvido ao longo do rio não apresenta variação negativa para nenhuma condição simulada, uma vez que a reaeração do rio Chibarro supera as demandas carbonáceas e nitrogenadas.

A Tabela 23 traz os parâmetros simulados para todas as condições após a mistura entre o efluente e o rio Chibarro.

Em função da menor carga de N-amoniaco e matéria orgânica, a opção de menor impacto quanto ao perfil de oxigênio do rio Chibarro é o lançamento do efluente submetido ao tratamento no sistema de reatores SND proposto.

Foi possível observar que a concentração de OD para todas as condições simuladas mantiveram-se acima do limite mínimo estabelecido pelo Decreto Estadual 8468/76, dessa

forma, quanto à concentração de oxigênio, a pequena vazão do lançamento em relação ao rio, reduz a importância da eficiência de tratamento da água residuária. No entanto, ao se avaliar a concentração de N-amoniacal, apenas o efluente do sistema SND seria passível de lançamento no rio Chibarro, uma vez que apresenta, após a mistura, valor inferior ao exigido pelo Decreto Estadual 8468/76.

Para o cenário abordado, a eficiência do tratamento de água residuária ganha importância quanto ao padrão de lançamento do efluente, sendo possível verificar a necessidade de pós-tratamento em todas as unidades apresentadas, conforme as características dos efluentes apresentadas na Tabela 22.

Ainda que o OD mínimo seja mantido em todas as condições estudadas, é possível verificar pela Tabela 23, que apenas o efluente do sistema SND poderia ser lançado diretamente no rio Chibarro, pois todas as demais condições estudadas, apresentaram a concentração de N-amoniacal superior a $13,3 \text{ mg.L}^{-1}$ após a mistura do efluente.

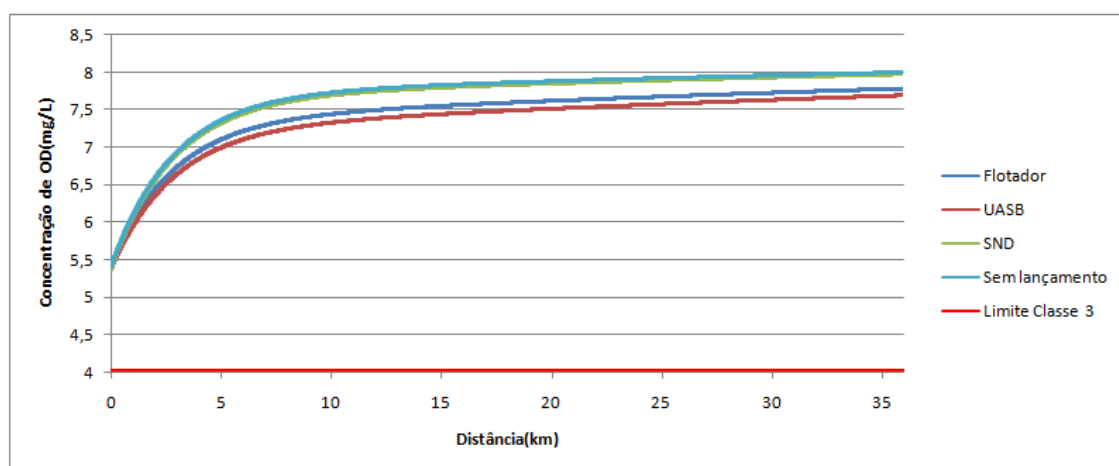


Figura 46 - Comparação do perfil de OD entre sistema de reatores SND, Flotador e UASB para vazão média.

Tabela 23 - Parâmetros de qualidade do rio Chibarro após a mistura para vazão média.

| Condição | OD (mg.L^{-1}) | DBO _{5,20} ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$) | N-NH ₄ (mgN.L^{-1}) | N-NO ₃ (mgN.L^{-1}) | N-NO ₂ (mgN.L^{-1}) |
|-------------------|------------------------------|---|--|--|--|
| Flotador | 5,42 | 6,01 | 17,05 | 0,79 | 0,00 |
| UASB | 5,37 | 8,82 | 18,14 | 0,79 | 0,00 |
| SND | 5,38 | 2,36 | 13,11 | 1,54 | 0,45 |
| Sem lançamento | 5,40 | 2,10 | 12,60 | 0,52 | 0,00 |

O decaimento da DBO_{5,20} também foi avaliado para a todas as condições simuladas, conforme pode ser verificado na Figura 47. É possível observar que todas as unidades de tratamento estudadas, quanto ao padrão de qualidade da água do rio, permitem a manutenção da DBO_{5,20} em valores inferiores ao máximo permitido pela legislação, que é de 10 mg.L^{-1} .

De forma similar ao apresentado para o perfil de oxigênio, o efluente do reator UASB caracterizou-se por maior impacto quanto à elevação da DBO na mistura e também ao final dos 36 km de extensão do rio Chibarro. Já a modelagem com efluente do sistema de reatores SND, permite observar que o lançamento do sistema apresenta a menor diferença para a condição em que não há lançamentos, atingindo ao final dos 36 km a $DBO_{5,20}$ de $1,84 \text{ mgO}_2.L^{-1}$, enquanto para a condição sem lançamento tal valor é de $1,73 \text{ mgO}_2.L^{-1}$.

Como já abordado, a concentração de N-amoniaco no ponto de mistura apenas não excede os padrões de qualidade da água para o sistema SND proposto. No entanto, com a oxidação do N-amoniaco ao longo do percurso do rio, há uma redução na concentração de N-amoniaco e um conseqüente aumento na concentração das espécies mais oxidadas. Dessa forma, faz-se necessária a avaliação da evolução nas concentrações de N-nitrito e N-nitrato e comparação com os limites estabelecidos para rios de Classe 3.

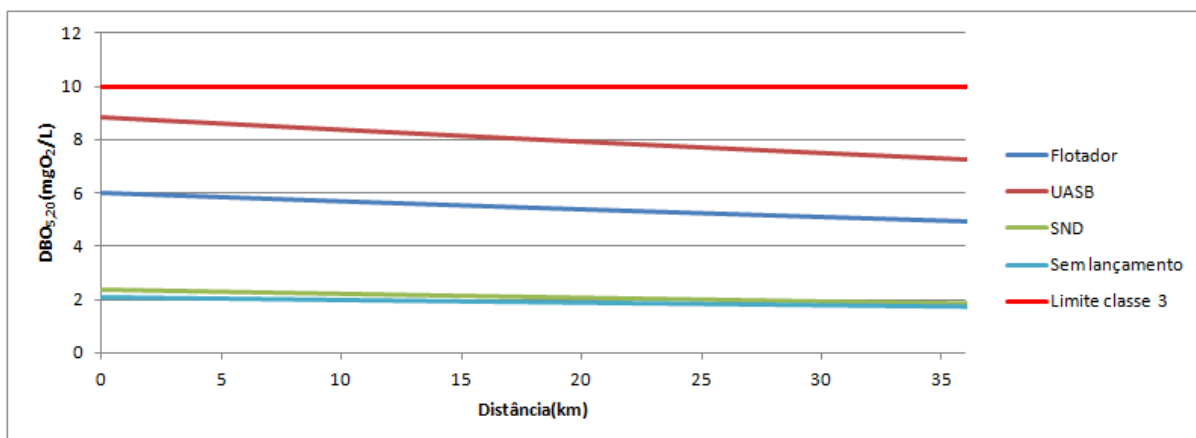


Figura 47 - Comparação da $DBO_{5,20}$ entre SND, Flotador e UASB para vazão média.

Nesse sentido, estão apresentadas as Figuras 48 a 50 que trazem a distribuição das espécies de nitrogênio ao longo do percurso do rio Chibarro, para respectivamente, o lançamento do sistema de reatores SND, lançamento do Flotador e para a condição sem lançamento de efluente.

Pela Figura 48, verifica-se que para o cenário do sistema de reatores SND, a concentração de N-nitrato permanece inferior ao limite em todo o percurso, e, situação oposta ocorre para a concentração de N-nitrito, que permanece acima do limite determinado para rios de Classe 3, superando o máximo permitido após, aproximadamente, 9,52 km de percurso, atingindo o valor de $1,99 \text{ mgN.L}^{-1}$ após os 36 km de percurso. Dessa forma, mostra-se necessário o aumento da eficiência de desnitrificação no tratamento proposto com reatores SND.

Para o lançamento do efluente do Flotador é possível observar na Figura 49 que há um menor impacto das espécies oxidadas do nitrogênio, sendo que a concentração de N-nitrito apenas supera o limite estabelecido após 12,82 km de percurso, e, de forma similar ao observado para o sistema SND, a concentração de N-nitrato permanece abaixo do máximo permitido em todo o trecho.

No entanto, para o lançamento do efluente do Flotador há um maior incremento da concentração de N-amoniacal desde a mistura até o trecho final do rio Chibarro. A concentração de N-amoniacal fica inferior ao limite apenas após 15,44 km de percurso, e atinge o valor mínimo de $9,56 \text{ mgN.L}^{-1}$ ao final do rio Chibarro.

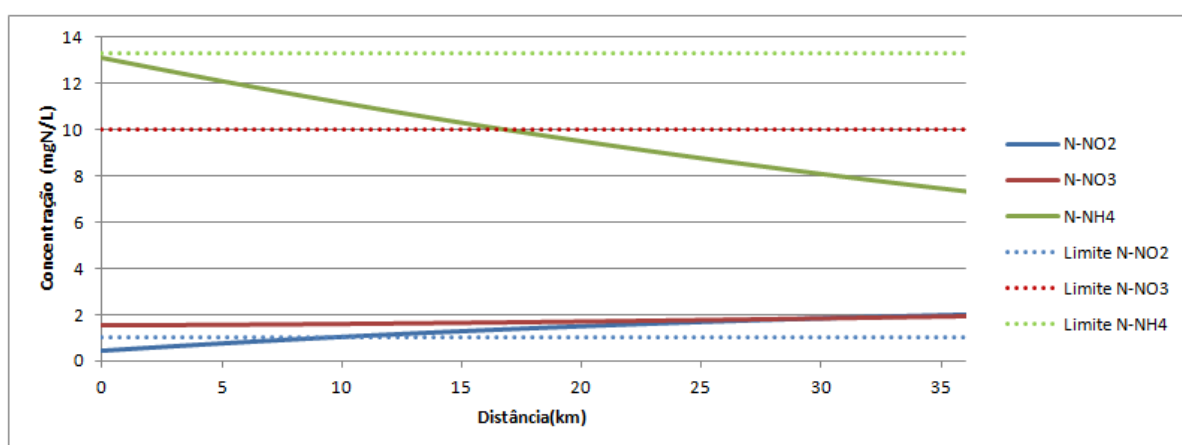


Figura 48 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro para o lançamento do sistema de reatores SND.

Ao se avaliar a evolução das espécies de nitrogênio sem o lançamento do efluente, verifica-se na Figura 50 que a concentração de N-amoniacal permanece abaixo do limite máximo para rios de Classe 3, atingindo o mínimo de $7,06 \text{ mgN.L}^{-1}$ após os 36 km de percurso do rio Chibarro.

É importante destacar que até mesmo para a condição sem lançamento da INCOFAP, a concentração de N-nitrito supera a estipulada como máxima, tal valor é atingido após 18,51 km. Dessa forma, independente da eficiência de remoção de N-amoniacal do sistema de tratamento da INCOFAP, o limite para a concentração de N-nitrito para rios de Classe 3 não será satisfeito, indicando uma condição natural do corpo hídrico ou lançamentos à montante que prejudicam a qualidade da água do rio Chibarro.

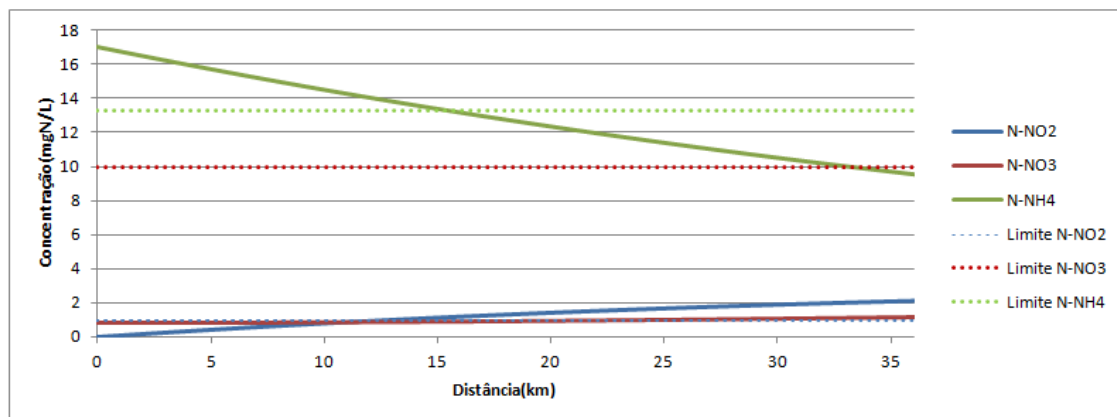


Figura 49 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro para o lançamento do flutuador.

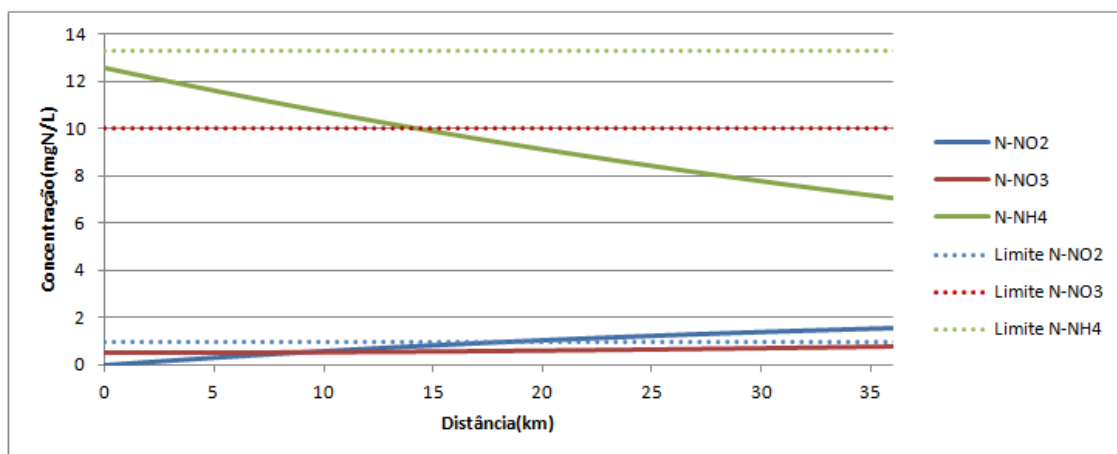


Figura 50 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro sem lançamento.

5.8.2. Cenário para vazão de referência

Apesar da vazão de referência não representar a condição média do corpo d'água, a legislação vigente determina que os valores máximos estabelecidos para os parâmetros relacionados em cada uma das classes de enquadramento deverão ser obedecidos nas condições de vazão de referência (CONAMA 430/2011). A vazão de referência caracteriza-se pela condição crítica do rio, na qual há um menor potencial de diluição da carga poluidora.

Dessa forma, a modelagem utilizando a vazão de referência é a mais importante para a avaliação da adequabilidade do sistema de tratamento da água residuária para lançamento direto em cursos d'água, pois caso algum parâmetro ultrapasse o limite máximo estabelecido para a classe do rio de interesse, o efluente não poderá ser lançado.

A modelagem para a vazão de referência do efluente pode ser verificada na Figura 51. É possível observar, que diferentemente do resultado apresentado para a vazão média, existe uma diferenciação significativa entre os perfis de recuperação do oxigênio para cada unidade

de tratamento proposta, uma vez que, apesar da mesma carga, a representatividade da vazão do efluente é maior, sendo, cerca de, 1,4%.

O cenário foi o primeiro a apresentar uma condição com variação negativa do OD dissolvido no rio Chibarro, situação ocorrida para o lançamento do efluente do reator UASB. Dessa forma, a demanda carbonácea e nitrogenada por oxigênio superou o potencial de reaeração do rio Chibarro, embora a variação negativa tenha sido pequena, essa tendência foi observada nos primeiros 670 metros, atingindo o valor mínimo de 5,32 mg.L⁻¹.

Em função do menor potencial de diluição do rio Chibarro, foi possível observar o retardo significativo na recuperação do OD no rio Chibarro para os lançamentos de efluente provenientes do reator UASB e do Flotador por Ar Dissolvido, conforme pode ser observado na Figura 51.

A diferença da concentração de OD entre a condição sem lançamento e a condição com lançamento do efluente UASB chegou a superar 1,0 mg.L⁻¹. Dessa forma, o lançamento do efluente do reator UASB produz o maior impacto para o rio Chibarro, quanto à concentração de OD.

Ainda é possível observar pela Figura 51 que a melhor condição apresentada foi para o sistema de reatores SND, com comportamento muito similar ao apresentado para a condição sem lançamento de efluente, com a diferença de OD não ultrapassando o valor de 0,12 mg.L⁻¹.

Apesar do menor potencial de diluição do rio Chibarro na vazão de referência, foi verificado que para o efluente de todos os sistemas estudados, a concentração de OD no rio Chibarro permaneceria acima do limite estabelecido pela legislação.

A Tabela 24 apresenta os parâmetros de qualidade da água do rio Chibarro após a mistura dos efluentes dos sistemas estudados e também para a condição sem lançamento. É possível destacar que para todas as condições em que há lançamento de efluente, as concentrações de N-amoniaco foram superiores ao máximo permitido para rios de Classe 3.

O menor valor de N-amoniaco após a mistura foi obtido para o efluente dos reatores SND, no entanto, o menor valor vem acompanhado de um aumento na concentração de N-nitrito e N-nitrato, tornando o parâmetro N-nitrito fora do limite estabelecido pela CONAMA 357/2005.

Quanto à carga de matéria orgânica, a única condição compatível com a classe do rio Chibarro foi a do lançamento do efluente do sistema SND, permanecendo com a DBO_{5,20} abaixo dos 5 mgO₂.L⁻¹.

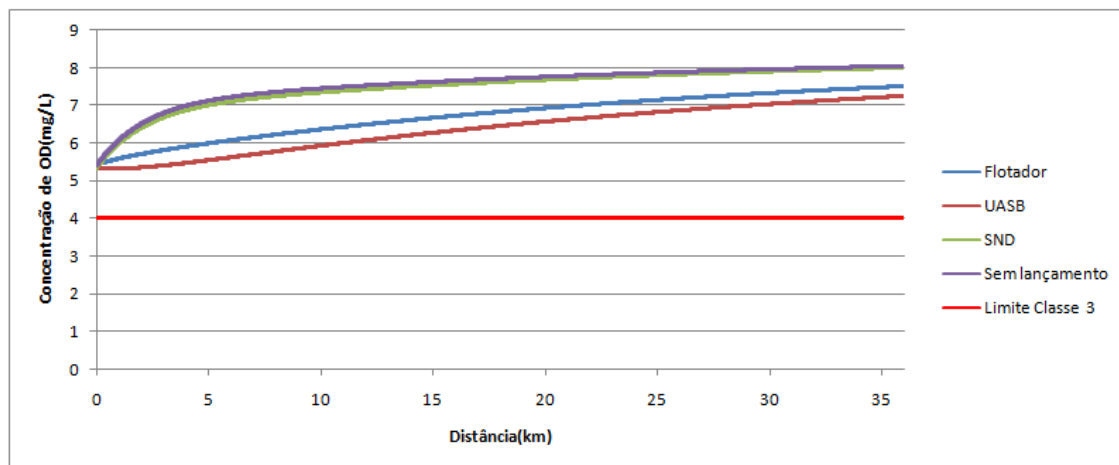


Figura 51 - Comparação do perfil de OD entre sistema de reatores SND, Flotador e UASB para vazão de referência.

Tabela 24 - Parâmetros de qualidade do rio Chibarro na mistura para vazão de referência e carga de 100%.

| Condição | OD (mg.L ⁻¹) | DBO _{5,20} (mgO ₂ .L ⁻¹) | N-NH ₄ (mgN.L ⁻¹) | N-NO ₃ (mgN.L ⁻¹) | N-NO ₂ (mgN.L ⁻¹) |
|-------------------|-----------------------------|---|---|---|---|
| Flotador | 5,44 | 11,50 | 23,29 | 1,16 | 0,00 |
| UASB | 5,33 | 18,27 | 25,92 | 1,16 | 0,00 |
| SND | 5,34 | 2,71 | 13,83 | 2,98 | 1,09 |
| Sem lançamento | 5,40 | 2,10 | 12,60 | 0,52 | 0,00 |

A Figura 52 traz o decaimento da DBO_{5,20} ao longo do trecho de 36 km do rio Chibarro. Para o lançamento do reator UASB, a DBO não se reduz a valor inferior ao máximo permitido, indicando a opção de maior impacto quanto à concentração de matéria orgânica. Já para o sistema com Flotador, o valor é atingido após, cerca de, 10,63 km de percurso, e, para o lançamento dos reatores SND, a DBO se mantém abaixo do limite máximo em todo o trecho, apresentando perfil similar ao apresentado para a condição sem lançamento.

A evolução das concentrações dos compostos de nitrogênio também foi simulada, uma vez que apresentam limites que devem ser obedecidos para garantir o enquadramento do rio Chibarro na Classe 3.

As Figuras 53 a 55 ilustram a distribuição das espécies de nitrogênio ao longo do rio Chibarro, para respectivamente, o lançamento de efluente do sistema de reatores SND, lançamento de efluente do Flotador e para a condição em que não há lançamentos.

A Figura 53 permite observar que, apesar da maior eficiência de nitrificação, o sistema de reatores SND não garante concentrações de N-amoniaco abaixo do limite máximo para o rio Chibarro, no entanto tal valor é atingido após, aproximadamente, 1,03 km.

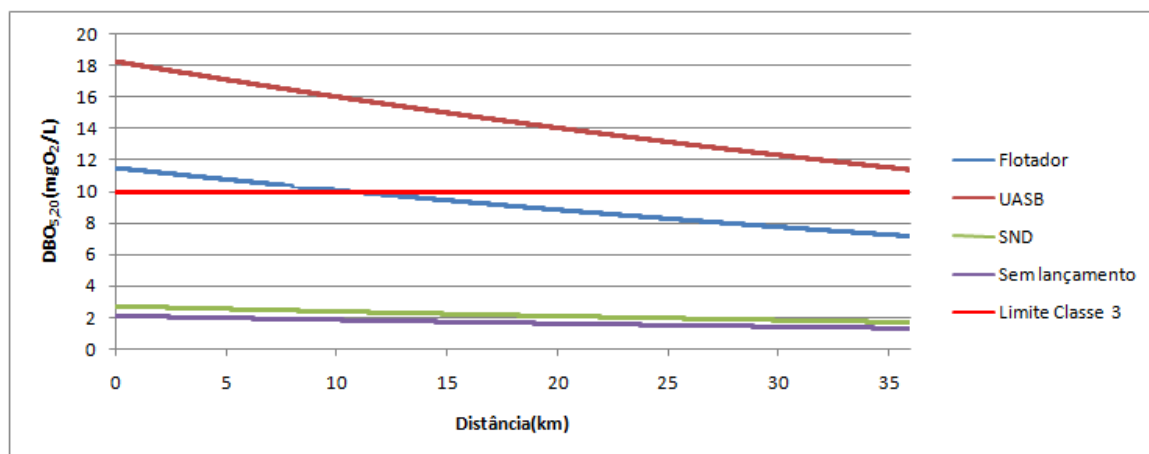


Figura 52 - Comparação da DBO_{5,20} entre sistema de reatores SND, Flotador e UASB para vazão de referência.

Ainda pela Figura 53, é possível observar que a concentração de N-nitrito permanece superior ao limite estabelecido durante todo o trecho, atingindo valor máximo de, 2,89 mgN.L⁻¹. Isso reforça a necessidade de obtenção de melhores eficiências de desnitrificação no tratamento realizado no sistema SND.

A Figura 54 traz a distribuição das espécies de nitrogênio ao longo do rio Chibarro para a condição em que há lançamento do efluente do Flotador por Ar Dissolvido. De forma similar ao apresentado para o sistema de reatores SND, é possível observar que a concentração de N-amoniaco ultrapassa o limite de 13,3 mg.L⁻¹, com um máximo de 23,29 mgN.L⁻¹ após a mistura com o rio Chibarro, sendo reduzida para valores inferiores ao limite apenas após, aproximadamente, 14,58 km de percurso.

Ainda na Figura 54, verifica-se que a concentração de N-nitrito supera o máximo permitido para rios de Classe 3 após 3,76 km, atingindo o valor máximo de 3,88 mg.L⁻¹. O N-nitrato permanece durante todo o percurso simulado com concentrações abaixo do limite estabelecido por legislação. Isso se deve a menor concentração de espécies oxidadas de nitrogênio no efluente do Flotador, e, conseqüentemente, maior concentração de N-amoniaco.

A simulação da distribuição das espécies de nitrogênio para a condição sem lançamento de efluente está apresentada na Figura 55. É possível destacar que apesar de não haver lançamento na condição simulada, a concentração de N-nitrito supera o limite estabelecido após 7,67 km, e, atinge um valor máximo de 2,10 mgN.L⁻¹.

A elevada concentração de N-amoniaco no rio Chibarro é responsável por fazer com que a qualidade do rio Chibarro não represente um rio de Classe 3, uma vez que a oxidação do N-amoniaco gera um aumento na concentração de N-nitrito, fazendo com que esse parâmetro ultrapasse o limite para rios de Classe 3.

Dessa forma, independentemente da eficiência de remoção de nitrogênio do sistema de tratamento proposto para a INCOFAP, não será possível atingir a qualidade necessária para o parâmetro N-nitrito.

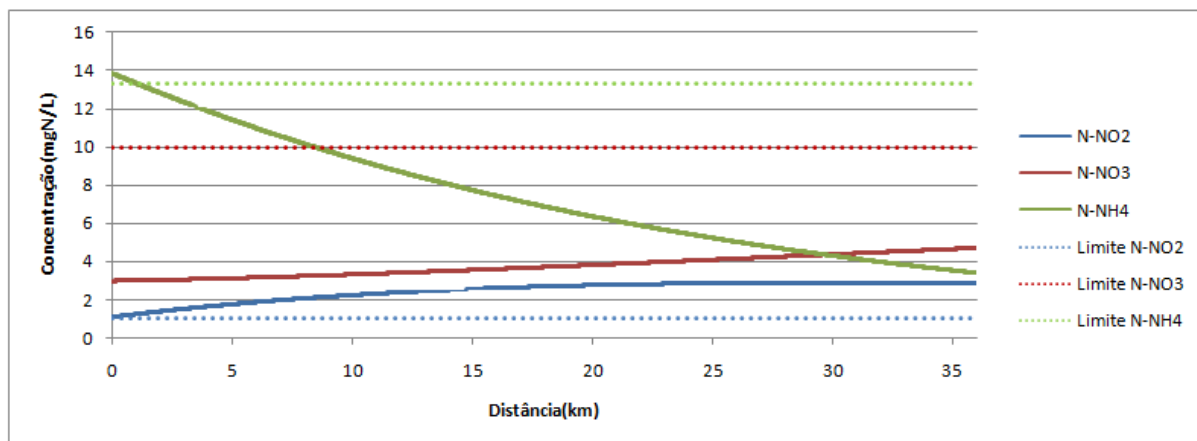


Figura 53 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro para o lançamento do sistema de reatores SND.

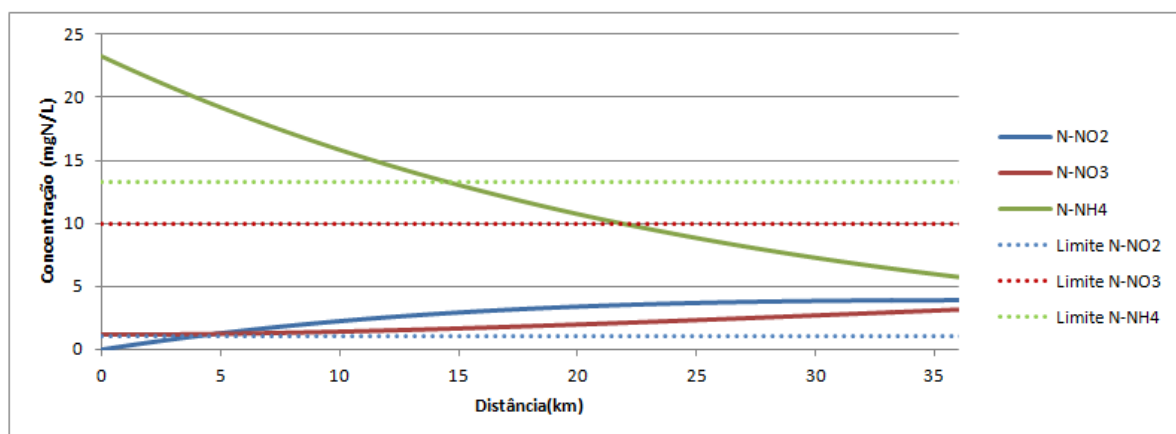


Figura 54 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro para o lançamento do Flotador.

Desconsiderando a concentração de N-nitrito, uma vez que está ligada às características à montante do lançamento, observa-se que o menor impacto ao rio Chibarro será gerado pelo lançamento do efluente do sistema composto pelos reatores SND, no entanto, ainda assim faz-se necessária a elevação na eficiência de remoção de nitrogênio, com o intuito de reduzir o N-amoniaco no efluente.

O sistema composto pelo Flotador por Ar Dissolvido e o reator UASB necessitam de pós-tratamento para remoção de matéria orgânica e nitrogênio para que seja possível o lançamento no rio Chibarro, pois as concentrações elevadas de N-amoniaco e DBO não são capazes de manter a qualidade requerida para a água do rio Chibarro.

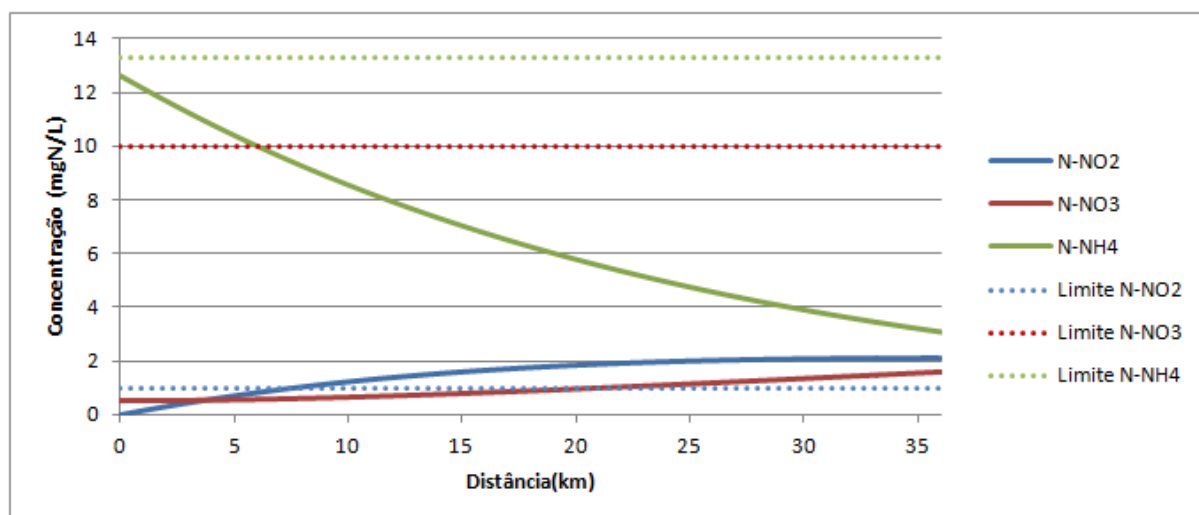


Figura 55 - Variação da concentração de compostos de nitrogênio no rio Chibarro para a condição sem lançamento de efluente.

5.9. Comparação entre Streeter-Phepls e Streeter-Phelps modificado

A Figura 56 apresenta o resultado da análise comparativa entre o modelo de Streeter-Phelps e o modelo modificado para a autodepuração do OD no rio Chibarro. Para a comparação foi considerado o cenário atual, no qual há o lançamento do efluente da INCOFAP com o tratamento final no Flotador por Ar Dissolvido. A modelagem ainda considerou a vazão de referência como dado de entrada.

É possível observar diferença significativa no perfil de oxigênio dissolvido, atingindo diferenças superiores a $1,70 \text{ mg.L}^{-1}$ na concentração de oxigênio dissolvido no rio Chibarro. Após os 36 km de percurso, a concentração de OD para a simulação com o modelo de Streeter-Phelps foi $0,60 \text{ mg.L}^{-1}$ superior à apresentada para o modelo proposto.

Dessa forma, destaca-se a importância da consideração da demanda nitrogenada no cálculo do OD, uma vez que em todas as condições estudadas, foi verificado que o aumento da concentração de N-amoniaco provocou um retardo na recuperação do OD no rio Chibarro.

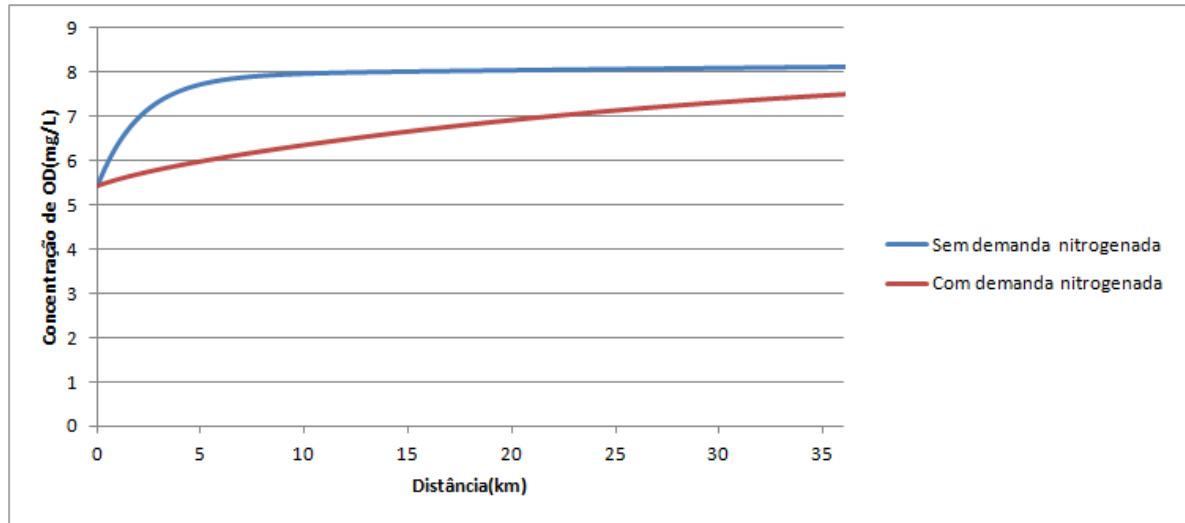


Figura 56 - Comparação entre o modelo de Streeter-Phelps e o modelo de Streeter-Phelps modificado.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na presente pesquisa indicaram a potencialidade de aplicação do reator de leito fixo e fluxo ascendente submetido à baixa aeração e recirculação do efluente para remoção simultânea de matéria orgânica residual e nitrogênio do efluente do reator UASB de empresa INCOFAP, caracterizado por elevada carga de nitrogênio amoniacal e baixa carga orgânica residual.

A fase de operação que apresentou melhor desempenho foi a Fase 1, na qual a eficiência de remoção de DQO foi de $63 \pm 20\%$ e a remoção de N-total de $48 \pm 24\%$, atingindo valores máximos de 92% e 79%, respectivamente. A Fase 1 apresentou relação DQO/N igual a 0,28, TDH de $24,6 \pm 1,0$ h e OD médio de $1,18 \pm 0,30$ mg.L⁻¹, além de relação alcalinidade/N estequiométrica.

As fases 2 e 3 apresentaram reduções nas eficiências de remoção de matéria orgânica e nitrogênio. Para a Fase 2, os valores de remoção de DQO e nitrogênio foram de, respectivamente, $38 \pm 27\%$ e $28 \pm 15\%$. Nessa fase o reator foi mantido sob relação DQO/N igual a 0,41, TDH de $24,0 \pm 2,2$ h e OD médio de $1,65 \pm 0,92$ mg.L⁻¹, e, foi mantida alcalinidade em excesso no afluente do reator.

Na Fase 3, com relação DQO/N igual a 0,26, TDH de $24,2 \pm 1,8$ h e OD médio de $1,12 \pm 0,42$ mg.L⁻¹, foram obtidas eficiências de remoção de DQO e nitrogênio de, respectivamente, $48 \pm 31\%$ e $26 \pm 12\%$. Assim como para a Fase 2, a alcalinidade foi mantida em excesso no sistema.

A redução na eficiência de remoção de nitrogênio nas fases 2 e 3 foi atribuída ao pH do sistema mantido acima de 8,0. Nessa condição de pH ocorreu elevação da concentração de amônia livre que provocou o acúmulo de nitrito no reator, em função da inibição da nitratação. O acúmulo de N-nitrito, com concentrações que superaram 100 mgN.L⁻¹, foi responsável pela toxicidade à biomassa desnitrificante, como relatado por diversos autores.

Em todas as fases de operação a demanda de DQO requerida para remoção de nitrogênio, por processo heterotrófico via N-nitrato, foi significativamente superior à remoção de DQO observada. A remoção adicional de N-total foi atribuída ao desenvolvimento de outras vias de transformação do nitrogênio, com destaque para a desnitrificação heterotrófica via N-nitrito e a desnitrificação autotrófica via N-nitrito com a utilização de sulfeto como doador de elétrons, cujas atividades foram verificadas nos ensaios cinéticos e testes de atividade.

A velocidade de desnitrificação via N-nitrito obtida em ensaios cinéticos foi de 1,80 mgN-NO₂.gSSV⁻¹.h⁻¹, para uma relação DQO/N de 25,2, utilizando acetato como fonte de carbono. A velocidade reduzida foi atribuída à baixa disponibilidade de matéria orgânica no afluente ao reator, que levou à inibição do crescimento de microrganismos capazes de realizar a desnitrificação utilizando a matéria orgânica como substrato.

Nos ensaios de nitrificação, a velocidade específica máxima para a nitrificação foi de 9,04 mgN.gSSV⁻¹.h⁻¹ e coeficiente de cinética de primeira ordem, igual a 0,12 h⁻¹. Tais valores superaram os apresentados para reatores que operam sistemas SND, destacando o estabelecimento da nitrificação parcial, já que não houve alteração significativa na concentração de N-nitrato nos ensaios realizados.

Os testes de atividade de desnitrificação autotrófica indicaram potencial da biomassa para realização da desnitrificação utilizando sulfeto como doador de elétrons, para a relação N/S abaixo da estequiométrica.

A modelagem indicou que o cenário para o tratamento da água residuária com o sistema de reatores SND para pós-tratamento do efluente do UASB da INCOFAP representou redução do impacto para a qualidade do rio Chibarro, ao se considerar os parâmetros OD, N-amoniacal e DBO. No entanto, o N-amoniacal ainda superaria a concentração de 13,3 mgN.L⁻¹ exigida para o enquadramento do rio Classe 3, sendo necessária a elevação na eficiência de remoção de N-total do sistema.

Para trabalhos futuros são apresentadas algumas sugestões com base nas experiências obtidas no presente trabalho:

- Utilização de água residuária sintética com características similares ao efluente do UASB da INCOFAP, com o objetivo de se obter resultados livres de variações significativas de cargas aplicadas pela variação do afluente ao sistema em estudo;
- Realizar o monitoramento do sulfeto dissolvido no reator;
- Prolongar o período de operação para a fase com alcalinidade em relação estequiométrica para nitrificação à N-nitrato;
- Realizar medições de vazão, levantamentos de perfil transversal e coletas de qualidade da água mensais no rio Chibarro para possibilitar a calibração do modelo;
- Inserir na modelagem da qualidade da água a variação da vazão ao longo do rio Chibarro por meio da aplicação de métodos computacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELING U.; SEYFRIED C.F. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater - nitrogen removal via nitrite. *Water Sci. Tech*, v.26, p.1007-1015, 1992.

AHN, Y.H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review. *Process Biochemistry*, v. 41, n. 8, p. 1709-1721, 2006.

ANTHONISEN, A.C., LOEHR, R.C., PRAKASAM, T.B.S., SRINATH, E.G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal WPCF*, v.48, n.5, p. 835-852. 1976.

APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 19ª edição. Washington, D.C. APHA. 2005.

Associação Brasileira de Reciclagem Animal (ABRA). *II DIAGNÓSTICO DA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE RECICLAGEM ANIMAL*. 2015. Disponível em: http://abra.ind.br/views/download/II_diagnostico_da_industria_brasileira_de_reciclagem_animal.pdf. Acessado em: 02/03/2016.

BAE, W., BAEK, S., CHUNG, J., LEE, Y. Optimal operation factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation*, v.12, n.5, p.359-366, 2002.

BARANA, A.C.; LOPES, D.D.; MARTINS, T.H.; POZZI, E.; DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; DEL NERY, V.; FORESTI, E. Nitrogen and organic matter removal in an intermittently aerated fixed-bed reactor for post-treatment of anaerobic effluent from a slaughterhouse wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.1, n.3, p. 453-459, 2013.

BERISTAIN-CARDOSO, R.; SIERRA-ALVAREZ, R.; ROWLETTE, P.; FLORES, E. R.; GOMEZ, J.; FIELD, J. A. Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions. *Biotechnology and bioengineering*, v.95, n.6, p. 1148-1157, 2006.

BELLAVER, C. Ingredientes de origem animal destinados à fabricação de rações. *Simpósio sobre ingredientes na alimentação animal*, Campinas-SP, Anais. v. 1, p. 1-23, 2001.

BERTOLINO, S. M.; CARVALHO, C. F.; AQUINO, S. F. Caracterização e biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia dos esgotos produzidos em campus universitário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.13, n. 3, jul/set, p. 271-277, 2008.

BLISS, P. J.; BARNES, D. Modelling nitrification in plant scale activated sludge. *Water Science & Technology*, v.18, n.6, Jun, p. 139-148, 1986.

BRANCO, S. M. *Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária*. São Paulo: CETESB, 1978

BRASIL. Resolução nº357, de 17 março de 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências*. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Legislativo, Brasília, DF, Seção I, p.58, 2005.

_____. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA*. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Legislativo, Brasília, DF, Seção III, p.6.

_____. *Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989*. Brasília, 1997. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19433.htm. Acesso: 15/02/2016.

BREISHA, G.Z.; WINTER, J. Bio-removal of nitrogen from wastewaters-A review. *Journal of American Science*, v.6, n.12, p.508-528, 2010.

CALIJURI, M.C.; DOS SANTOS, A.C.A; ALVES, M.S.A. *Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais*. São Carlos: RIMA, 2006.

CHAMCHOI N.; NITISORAVUT, S.; SCHMIDT, J.E. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification, *Bioresource.Technology*, v.99, n.9, p.3331–3336, 2008.

CHAPRA, S. C.; RECKHOW, K. C. *Engineering approaches for lake management. Volume 2: Mechanistic modeling*. Butterworth Publishers, Woburn,MA, 1983.

CHAPRA, S.C. *Surface water-quality modeling*. Waveland press, 844 p.2008.

CHAPRA, S.C.; PELLETIER, G.J.;TAO, H. *QUAL2K: A Modeling Framework for Simulating River and Stream Water Quality, Version 2.07: Documentation and Users Manual*.Civil and Environmental Engineering Dept., Tufts University, Medford, MA, 2007.

CHIU, Y.-C; LEE, L-L; CHANG, C-N.; CHAO, A.C. Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor.*International Biodeterioration & Biodegradation*, v.59, n.1,Jan, p.1-7,2007.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (CPRM). *Atlas pluviométrico do Brasil: isoietas mensais, isoietas trimestrais, isoietas anuais, meses mais secos, meses mais chuvosos, trimestres mais secos, trimestres mais chuvosos*. Brasília: CPRM, 2011. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Hidrologia/Mapas-e-Publicacoes/Atlas-Pluviometrico-do-Brasil-1351.html>. Acessado em 10/01/2016.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. *Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*.Brasília: CETESB; ANA, 2011. 326 p.

COX, B. A. A review of currently available in-stream water-quality models and their applicability for simulating dissolved oxygen in lowland rivers. *Science of the Total Environment*, v.314, p. 335-377,2003.

DAPENA- MORA, A.; FERNANDEZ, I.;CAMPOS, J.L.; JETTEN, M.S.M. Evaluation of activity and inhibition effects on Annamox process by batch tests based on the nitrogen gas production. *Enzyme and Microbial Technology*, v.40, Mar, p.859-865, 2007.

DEL NERY, V.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z. *Projeto hidráulico do sistema de tratamento de efluentes líquidos Incofap- Indústria e Comércio de Farinha de Penas LTDA - Unidade II. Relatório Técnico*. 2007.

DEPARTAMENTO DE AGUAS E ENERGIA ELETRICA (DAEE). *Regionalização Hidrológica no Estado de São Paulo*. Revista Águas e energia elétrica, v. 5, n. 14, 1988.

EGLI, K.; BOSSHARD, F.; WERLEN, C.; LAIS, P.; SIEGRIST, H.; ZEHNDER, A. J. B.; VAN DER MEER, J. R. Microbial composition and structure of a rotating biological contactor biofilm treating ammonium-rich wastewater without organic carbon. *Microbial Ecology*, v.45, n.4, Apr, p.419-432, 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Rates, constants, and kinetics formulations in surface water quality modeling. *Report .EPA/600/3-85/40*, 2ª ed. Athens,GA, 1985.

_____.Nitrogen control. *Manual*. EPA/625/R-93/010. Washington(DC): US EPA;1993.

_____. *Wastewater Technology Fact Sheet: Side Stream Nutrient Removal*. Washington(DC): US EPA, 7p., 2007.

FU, B.; LIAO, X.; DING, L.; REN, H. Characterization of microbial community in an aerobic moving bed biofilm reactor applied for simultaneous nitrification and denitrification. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v.26, n.11, Mar, p.1981-1990, 2010.

FU, Z.; YANG, F.; ZHOU, F.; XUE, Y. Control of COD/N ratio for nutriente removal in a modified membrane bioreactor (MBR) treating high strength wastewater. *Bioresource Technology*, v.100, n.1, Jan, p.126-141, 2009.

GLASS, C.; SILVERSTEIN, J. Denitrification Kinetics of High Nitrate Concentration Water: pH Effect on Inhibition and Nitrite Accumulation. *Water Research*, v.32, n.3, p. 831-839, 1998.

GOMMERS, P. J.; BULEVELD, W.;GUS KUENEN, J. Simultaneous sulfide and acetate oxidation in a denitrifying fluidized bed reactor—I. Start-up and reactor performance. *Water research*. v.22, n.9, p.1075-1083,1988.

GONÇALVES, J.C.S.I. *Desenvolvimento de modelo numérico para a simulação da qualidade da água em rios utilizando o software Vensim PLE®*. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.203p.

HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J. C.; ARVIN, E. *Wastewater treatment – Biological and chemical process*. Springer Verlag, 2ª ed, Berlim, Alemanha, 1997.

HOLMAN, J. B.; WAREHAM, D. G. COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process. *Biochemical Engineering Journal*, v. 22, n.2, p.125-133, 2005.

HOOPER, A.B.; VANNELI, T.; BERGMANN, D.J.; ARCIERO, D.M. Enzymology of the oxidation of ammonia to nitrite by bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek*, v. 71, n. 1-2, p. 59-67, 1997.

HULSHOFF POL, L.W.; LENS, P.N.L.; STAMS, A.J.M.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation*, v.9, p.213-224, 1998.

IAMAMOTO, C.Y. *Remoção de Nitrogênio de Águas Residuárias com Elevada Concentração de Nitrogênio Amoniaco em Reator Contendo Biomassa em Suspensão Operado em Batelada Sequenciais e Sob Aeração Intermitente*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

IRVINE, R. L.; MURTHY, D. V. S.; ARORA, M. L.; COPEMAN, J. L.; HEIDMAN, J. A. Analysis of full-scale SBR operation at Grundy Center, Iowa. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, v.59, n.3, Mar, p. 132-138, 1987.

JANSSEN, A.J.H.; LETTINGA, G.; KEIZER, A. Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental Sulphur: Colloidal and interfacial aspects of biologically produced Sulphur particles. *Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects*, v.151, p.389-397, 1999.

JEGANATHAN, J.; NAKHLA, G.; BASSIA, A. Long-Term Performance of High-Rate Anaerobic Reactors for the Treatment of Oily Wastewater. *Environmental Science Technology*, v.40, n.20, p.6466-6472, 2006.

JETTEN, M. S.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; ROBERTSON, L. A.; DE VRIES, S.; VAN LOOSDRECHT, M. C.; KUENEN, J. G. Novel principles in the microbial conversion of nitrogen compounds. *Antonie van Leeuwenhoek*, v. 71, n.1-2, Feb, p.75-93, 1997.

JETTEN, M.S.M.; CIRPUS, I.; KARTAL, B.; VAN NIFTRIK, L.; VAN DE PAS-SCHOONEN, K.T. ; SLIEKERS, O.; HAAIJER, S.; VAN DER STAR, W.R.L. ; SCHMID, M.; VAN DE VOSSENBERG, J.; SCHMIDT, I.; HARHANGI, H.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; GIJSKUENEN, J.; OP DEN CAMP, H.; STROUS, M. 1994–2004: 10 years of research on the anaerobic oxidation of ammonium. *Biochem. Soc. Trans*, v.33, n.1, p.119–123, 2005.

JIAN, T.; ZHANG, X. Bioprocessing for slaughterhouse wastewater and its computerized control and supervisory system. *Resources, Conservation and Recycling*, v.27, Jul, p.145-149, 1999.

JIN, R. C.; YANG, G. F.; YU, J. J.; ZHENG, P. The inhibition of the Anammox process: a review. *Chemical Engineering Journal*, v.197, Jul, p.67-79, 2012.

JING, C.; PING, Z.; MAHMOOD, Q. Influence of various electron acceptors on the anaerobic sulfide oxidation. *Bioresource Technology*, v.101, p.2931-2937, 2010.

JOSS, A. ; SALZGEBER, D. ; EUGSTER, J.; KONIG, R. ; ROTTERMANN, K. ; BURGER, S.; FABIJAN, P. ; LEUMANN, S. ; MOHN, J. ; SIEGRIST, H. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitritation and Anammox in one SBR, *Environmental Science Technology*, v.43, n.14, p.5301–5306, 2009.

KNOWLES, R. Denitrification. *Microbiological reviews*, v. 46, n. 1, Mar, p. 43-70, 1982.

KORNAROS, M.; DOKIANAKIS, S. N.; LYBERATOS, G. Partial nitrification/denitrification can be attributed to the slow response of nitrite oxidizing bacteria to periodic anoxic disturbances. *Environmental science & technology*, v. 44, n. 19, p. 7245-7253, 2010.

LINDENSCHMIDT, K.E. *River water quality modelling for river basin and water resources management with a focus on the Saale River, Germany*. Tese (Doutorado). Brandenburg Technical University of Cottbus, Alemanha, 2006.

LIU, Y.; SHI, H.; XIA, L.; SHI, H.; SHEN, T.; WANG, Z.; WANG, G.; WANG, Y. Study of operational conditions of simultaneous nitrification and denitrification in a Carrousel oxidation ditch for domestic wastewater treatment. *Bioresource technology*, v.101, n.3, Feb, p. 901-906, 2010.

LIU, V.L.; NAKHLA, G.; BASSI, A. Treatability and kinetics studies of mesophilic aerobic biodegradation of high oil and grease pet food wastewater. *Journal of hazardous materials*, v. 112, n. 1, p. 87-94, 2004.

LUCIANO, A.; VIOTTI, P.; MANCINI, G.; TORRETTA, V. An integrated wastewater treatment system using a BAS reactor with biomass attached to tubular supports. *Journal of Environmental Management*, v.113, Dec, p. 51-60, 2012.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. *Brock Biology of Microorganisms*, Prentice Hall, 12th Edition, 2006.

MAHMOOD, Q.; ZHENG, P.; CAI, J.; WU, D.; HU, B.; ISLAM, E.; AZIM, M.R. Comparison of anoxic sulfide biooxidation using nitrate/nitrite as electron acceptor. *Environmental Progress*, v.26, n.2, p.169-177, 2007.

MAIER, M.H. Ecologia da bacia do Rio Jacaré Pepira (47 55'-48 55'W; 22 30'-21 55'S-Brasil): qualidade da água. *Ciência e Cultura*, v. 39, n. 2, p. 164-185, 1987.

MANCONI, I.; CARUCCI, A.; LENS, P. Combined removal of sulfur compounds and nitrate by autotrophic denitrification in bioaugmented activated sludge system. *Biotechnology and bioengineering*, v. 98, n.3, p. 551-560, 2007.

MENG, Q.; YANG, F.; LIU, L.; MENG, F. Effects of COD/N ratio and DO concentration on simultaneous nitrification and denitrification in an airlift internal circulation membrane bioreactor. *Journal of Environmental Sciences*, v.20, n.8, p. 933-939, 2008.

METCALF E EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 5ed. New York, McGraw-Hill International edition, 2014.

MIRVISH, S.S. N-nitroso compounds, nitrite and nitrate: Possible implications for the causation of human cancer. *Progress in water technology*, v. 8, p. 195-207, 1977.

MOLINUEVO B.; GARCÍA M.C.; KARAKASHEV D.; ANGELIDAKI I. Anammox for ammonia removal from pig manure effluents: effect of organic matter content on process performance, *Bioresource. Technology*, v.100, n.7, p. 2171–2175, 2009.

MORAES, B.S. *Desnitrificação autotrófica com o uso de sulfeto e integração com o processo de nitrificação em um único reator*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

MORAES, B. D. S., SOUZA, T. S. O.; FORESTI, E. Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. *Process Biochemistry*, v.47, n.9, p.1395-1401, 2012.

MORIYAMA, K.; SATO, K.; HARADA, Y.; WASHIYAMA, K.; OKAMOTO, K. Renovation of an extended aeration plant for simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus using oxidic-anaerobic-oxidic process. *Water Science & Technology*, v.22, n.7-8, p. 61-68, 1990.

MOURA, R.B. *Desempenho de um reator vertical de fluxo contínuo e leito estruturado com recirculação do efluente, submetido à aeração intermitente, na remoção de carbono e nitrogênio de um efluente sintético*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MOURA, R. B.; DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; FORESTI, E. Nitrogen and carbon removal from synthetic wastewater in a vertical structured-bed reactor under intermittent aeration. *Journal of environmental management*, v. 98, May, p. 163-167, 2012.

MÜNCH, E. V.; LANT, P.; KELLER, J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Water Research*, v.30, n.2, Feb, p. 277-284, 1996.

OKADA, D. Y.; MURATA, K. B.; DE SOUZA, T. S.; FORESTI, E. Activity of sulfide-driven denitrifying biomass obtained from a sewage treatment system, 01/2015, *IWA Specialist Conference on Nutrient Removal and Recovery 2015*, p.1-10, Polônia, 2015

ORLOB, G. T. *Mathematical modeling of water quality: streams, lakes, and reservoirs*. John Wiley & Sons, 518p. 1983.

PAINTER, H. A. Microbial transformations of inorganic nitrogen. *Progress in water technology*, v.8, n.4-5, p.3-29, 1977.

PARK, S.; BAE, W.; RITTMANN, B. E. Operational boundaries for nitrite accumulation in nitrification based on minimum/maximum substrate concentrations that include effects of oxygen limitation, pH, and free ammonia and free nitrous acid inhibition. *Environmental science & technology*, v. 44, n. 1, p. 335-342, 2009.

POCHANA, K.; KELLER, J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Water Science and Technology*, v. 39, n. 6, p. 61-68, 1999.

PRAKASAM, T. B. S.; LOEHR, R. C. Microbial nitrification and denitrification in concentrated wastes. *Water Research*, v. 6, n. 7, p. 859-869, 1972.

RECKHOW, K. H.; CHAPRA, S. C. *Engineering approaches for lake management; Volume 1: Data analysis and empirical modeling, Volume 1: Data Analysis and Empirical Modeling*, Butterworth Publishers, Woburn, MA, 1983.

REYES-ÁVILA, J.; RAZO-FLORES, E.; GÓMEZ, J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Water Research*, v.38, p. 3313-3321, 2004.

RIJN J.V.; TAL Y.; SCHREIER H.J. Denitrification in recirculating systems: theory and applications. *Aquacultural Engineering*, v.34, n.3, May, p.364–376, 2006.

RIECKEN, S.A *compendium of water quality models*. Water quality branch, Ministry of environment, lands and parks. Canada, 123p.1995.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.58, n.5, p. 406-411, 1986.

RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. *Environmental biotechnology: principles and applications*. Tata McGraw-Hill Education, 768p.2001.

RUIZ, G.; JEISON, D.; CHAMY, R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*, v.37, n.6, p. 1371-1377, 2003.

SANTOS, C.E.D. *Influência da relação carbono/nitrogênio e da fonte de carbono no processo de nitrificação desnitrificação simultânea em reator de leito estruturado*. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SANTOS, C. E.D. ; MOURA, R. B. ; DAMIANOVIC, M. H.R.Z. ; FORESTI, E. Influence of COD/N ratio and carbon source on nitrogen removal in a structured-bed reactor subjected to recirculation and intermittent aeration (SBRRIA). *Journal of Environmental Management*, v. 166, p. 519-524, 2016.

SANTOS, I. ; FILL, H.D.A. ; SUGAI, M.R.B. ; BUBA, H. ; KISHI, R.T. ; MARONE, E. ; LAUTERT, L.F.C. *Hidrometria Aplicada*. Curitiba: LACTEC, v. 1. 372 p, 2001.

SÃO PAULO. *Decreto nº 10.755, de 22 de novembro de 1977. Dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água receptores na classificação prevista no Decreto no 8.468, de 8 de setembro de 1976, e dá providências correlatas*. Diário Oficial do Estado de São Paulo, 1977.

_____. *Decreto no 8.468 de 8 de setembro de 1976: classificação das águas interiores situadas no território do Estado de São Paulo*. Diário Oficial do Estado de São Paulo, 9 set, p.4-18, 1976

_____. *Lei no 9.034, de 27 de setembro de 1994. Dispõe sobre o Plano Estadual de Recursos Hídricos - PERH*. Lex, São Paulo, 1994.

_____. *Despachos DAEE*. Diário Oficial do Estado de São Paulo, Executivo-Caderno 1, 28/12/2011, p.96, 2011.

SCHEEREN, M. B.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L.; DRESSLER, V. L. O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, n.12, p.1289-1297,2011.

SCHMIDT, I.; SLIEKERS, O.; SCHMID, M.;BOCK, E.; FUERST, J.; KUENEN, J. G.; MIKE S.M.; STROUS, M. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS microbiology reviews*, v. 27, n.4, p. 481-492, 2003.

SCHÖNHARTING, B.; REHNER, R.; METZGER, J. W.; KRAUTH, K.;RIZZI, M. Release of nitrous oxide (N₂O) from denitrifying activated sludge caused by H₂S-containing wastewater: Quantification and application of a new mathematical model. *Water science and technology*,v.38, n.1,Jan, p. 237-246,1998.

SHUVAL, H.I.; GRUENER, N. Infant methemoglobinemia and other health effects of nitrates in drinking water. *Progress in water technology*, v.8, p.183-193,1977.

SIERRA-ALVAREZ, R.; BERISTAIN-CARDOSO,R.; SALAZAR,M.; GÓMEZ, J.; FLORES, E.R.; AND FIELD,J. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for ground water treatment. *WaterResearch*, v.41, p.1253-1262, 2007.

SILVA, A. J.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea. *Anaerobe*, v.12, n.2, p. 93-98, 2006.

SINDIRAÇÕES. *Boletim Informativo do Setor Alimentação Animal Dezembro 2015*. Disponível em:
http://sindiracoes.org.br/wpcontent/uploads/2015/12/boletim_informativo_do_setor_de_alimentacao_animal_dez2015_online.pdf. Acessado em 02/03/2016.

SINHA, B.; ANNACHHATRE, A.P. Partial nitrification—operational parameters and microorganisms involved. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 6, n. 4, p. 285-313, 2007.

SOUZA, R. S. *Simulação hidrodinâmica da qualidade da água. Estudo de caso: Ajuste do modelo CE-QUAL-W2 à sub-bacia do Arroio Demétrio, bacia hidrográfica do rio Gravataí/RS*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

SOUZA, T.S.O. *Desnitrificação autotrófica usando sulfeto como doador de elétrons para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores anaeróbios utilizados no tratamento de esgotos sanitários*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

STREETER, H. W.; PHELPS, E. B. *A study of the pollution and natural purification of the Ohio River*. Public Health Bulletin n° 146. US Department of Health, Education, & Welfare, Washington (DC), 1958.

STROUS, M.; VAN GERVEN, E.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) sludge. *Applied and environmental microbiology*, v.63, n.6, p.2446-2448, 1997.

SUBLETTE, K. L.; KOLHATKAR, R.; RATERMAN, K. Technological aspects of the microbial treatment of sulfide-rich wastewaters: A case study. *Biodegradation*, v.9, n.3-4, p.259-271, 1998.

SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresource Technology*, v. 61, n.2, p.151-157, 1997.

TEIXEIRA, D. ; RIOS, L. ; COSTA, D. J. L. ; FULLER, B. B. ; SILVA L.N. ; TEODORO, V. L. I. *Mapeamento do Uso e Ocupação do Solo e Análise de um Parâmetro Indicador de Qualidade da Água da Sub-bacia do Ribeirão do Ouro (Araraquara-SP)*. Anais do Fórum de Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente: Políticas, legislação e gestão ambiental, Araraquara-SP, 2008.

TUCCI, C. E. M. *Modelos hidrológicos*. 2 ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 678p.2005.

TURK O; MAVINIC D.S.; Benefits of using selective inhibition to remove nitrogen from highly nitrogenous wastes. *Environmental Technology Letters*, v.7, p.419–426, 1987.

TURK O; MAVINIC D.S.; Maintaining Nitrite Build-Up in a System Acclimated to Free Ammonia. *Water Research*, v.23, n.11, May, p.1383-1388, 1987.

YUAN, X.; GAO, D. Effect of dissolved oxygen on nitrogen removal and process control in aerobic granular sludge reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v.178, n.1, p.1041-1045, 2010.

UNITED STATES INTERNATIONAL TRADE COMMISSION (USITC). *Brazil: Competitive Factors in Brazil Affecting U.S. and Brazilian Agricultural Sales in Selected Third Country Markets*. USITC Publication 4310. 2012.

VAN DE GRAAF, A. A.; DE BRUIJN, P.; ROBERTSON, L. A.; JETTEN, M. S.; KUENEN, J. G. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology UK*, v. 142, n.8, p. 2187-2196, 1996.

VAN DER STAR, W.R.L. ; ABMA, W.R. ; BOLMMERS, D.; MULDER, J.W.; TOKUTOMI, T.; STROUS, M.; PICIOREANU, C.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale Anammox reactor in Rotterdam, *Water Research*, v.41, n.18, p.4149–4163, 2007.

VAN KEMPEN R.; MULDER J.W.; UIJTERLLNDE C.A.; VAN LOOSDRECHT M.C.M. Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water SciTechnol*, v. 44, n.1, p.145–152, 2001.

VERSTRAETE, W.; PHILIPS, S. Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts. *Environmental pollution*, v.102, n.1, p.717-726,1998.

VILLAVERDE, S.; GARCIA-ENCINA, P. A.; FDZ-POLANCO, F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. *WaterResearch*, v. 31, n. 5, p. 1180-1186, 1997.

VITOUSEK, P.M.; ABER, J.D.; HOWARTH, R.W.; LIKENS, G.E.; MATSON, P.A.; SCHINDLER, D.W.; SCHLENSINGER, W.H.; TILMAN,D.G. Human alteration of Global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications*, Ithaca, v.7, Aug, p.737-750, 1997.

VON SPERLING, M. *Estudos e modelagem da qualidade da água de rios*. 1ª Ed, Belo Horizonte: Editora UFMG, 588p. 2007.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Volume 1: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. 4ªed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 452p. 2014.

WHITEHEAD, P. G.; WILLIAMS, R. J.; LEWIS, D. R. Quality simulation along river systems (QUASAR): model theory and development. *Science of the Total Environment*, v. 194, p. 447-456, 1997.

WOSIACK, P. A.; KOKI, C. R.; BARANA, A. C.; DOLL, M. M. R.; LOPES, D. D.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z. Avaliação da partida de reator biológico visando à remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de efluente de fábrica de ração animal. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v.5, n.3,Out, p.33-44, 2013.

YOO, H.; AHN, K. H.; LEE, H. J.; LEE, K. H.; KWAK, Y. J.; SONG, K. G. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *WaterResearch*, v.33, n.1, p. 145-154, 1999.

ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. Reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia-Caderno de Engenharia Química*, v. 11, n. 2, p. 33-42, 1994.

ZENG, R. J.; LEMAIRE, R.; YUAN, Z.; KELLER, J. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor. *Biotechnology and bioengineering*, v.84, n.2, Jun, p. 170-178,2003.

ZHANG, T. C.; LAMPE, D. G.Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments. *Water research*, v. 33,n.3, Feb, p. 599-608,1999.

ANEXO I

Tabela 25 - Parâmetros regionais para regionalização de vazão (Fonte: DAEE, 1988).

| Região | Média Ptu. (Q) | | Valores de XT | | | | | | Val. De A e B | | Curvas de Permanência q ^r | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|----------------|--------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|--------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | a | b | Período de Retorno T | | | | | | A | B | Frequência Acumulada (P[X>x]) em Porcentagem | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | 10 | 15 | 20 | 25 | 50 | 100 | | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
| A | -22,14 | 0,0292 | 0,708 | 0,674 | 0,655 | 0,641 | 0,607 | 0,581 | 0,3532 | 0,0398 | 2,608 | 2,045 | 1,618 | 1,325 | 1,165 | 1,093 | 0,950 | 0,810 | 0,693 | 0,590 | 0,535 | 0,498 | 0,443 | 0,393 | 0,348 | 0,280 |
| B | -29,47 | 0,0315 | 0,708 | 0,674 | 0,655 | 0,641 | 0,607 | 0,581 | 0,4174 | 0,0426 | 2,150 | 1,734 | 1,505 | 1,366 | 1,250 | 1,153 | 0,994 | 0,846 | 0,745 | 0,640 | 0,588 | 0,545 | 0,498 | 0,430 | 0,371 | 0,165 |
| C | -29,47 | 0,0315 | 0,748 | 0,723 | 0,708 | 0,698 | 0,673 | 0,656 | 0,4174 | 0,0426 | 1,947 | 1,734 | 1,505 | 1,366 | 1,250 | 1,153 | 0,994 | 0,846 | 0,745 | 0,640 | 0,588 | 0,545 | 0,498 | 0,430 | 0,371 | 0,165 |
| D | -22,14 | 0,0292 | 0,708 | 0,674 | 0,655 | 0,641 | 0,607 | 0,581 | 0,5734 | 0,0329 | 2,142 | 1,597 | 1,394 | 1,271 | 1,193 | 1,111 | 0,996 | 0,897 | 0,820 | 0,727 | 0,667 | 0,646 | 0,607 | 0,560 | 0,510 | 0,423 |
| E | -22,14 | 0,0292 | 0,708 | 0,674 | 0,655 | 0,641 | 0,607 | 0,581 | 0,4775 | 0,033 | 1,797 | 1,676 | 1,496 | 1,372 | 1,278 | 1,160 | 0,960 | 0,834 | 0,744 | 0,664 | 0,626 | 0,580 | 0,546 | 0,504 | 0,440 | 0,358 |
| F | -22,14 | 0,0292 | 0,708 | 0,674 | 0,655 | 0,641 | 0,607 | 0,581 | 0,6434 | 0,0252 | 2,396 | 1,533 | 1,400 | 1,297 | 1,232 | 1,165 | 1,003 | 0,905 | 0,822 | 0,743 | 0,715 | 0,672 | 0,643 | 0,598 | 0,558 | 0,465 |
| G | -26,23 | 0,0278 | 0,632 | 0,588 | 0,561 | 0,543 | 0,496 | 0,461 | 0,4089 | 0,0332 | 2,089 | 1,983 | 1,664 | 1,442 | 1,255 | 1,121 | 0,923 | 0,789 | 0,679 | 0,592 | 0,547 | 0,506 | 0,469 | 0,420 | 0,363 | 0,223 |
| H | -29,47 | 0,0315 | 0,748 | 0,723 | 0,708 | 0,698 | 0,673 | 0,656 | 0,4951 | 0,0279 | 1,913 | 1,788 | 1,579 | 1,389 | 1,239 | 1,118 | 0,957 | 0,845 | 0,750 | 0,664 | 0,627 | 0,590 | 0,538 | 0,490 | 0,424 | 0,324 |
| I | -29,47 | 0,0315 | 0,708 | 0,674 | 0,655 | 0,641 | 0,607 | 0,581 | 0,6276 | 0,0283 | 2,272 | 1,538 | 1,365 | 1,270 | 1,173 | 1,103 | 0,980 | 0,895 | 0,808 | 0,740 | 0,705 | 0,673 | 0,635 | 0,585 | 0,540 | 0,413 |
| J | -29,47 | 0,0315 | 0,708 | 0,674 | 0,655 | 0,641 | 0,607 | 0,581 | 0,4741 | 0,0342 | 2,089 | 1,792 | 1,526 | 1,366 | 1,231 | 1,125 | 0,948 | 0,807 | 0,715 | 0,628 | 0,596 | 0,566 | 0,523 | 0,462 | 0,414 | 0,288 |
| K | -26,23 | 0,0278 | 0,689 | 0,658 | 0,639 | 0,626 | 0,595 | 0,572 | 0,4951 | 0,0279 | 1,770 | 1,788 | 1,579 | 1,389 | 1,239 | 1,118 | 0,957 | 0,845 | 0,750 | 0,664 | 0,627 | 0,590 | 0,538 | 0,490 | 0,434 | 0,324 |
| L | -26,23 | 0,0278 | 0,759 | 0,733 | 0,717 | 0,706 | 0,677 | 0,654 | 0,6537 | 0,0267 | 1,970 | 1,517 | 1,390 | 1,310 | 1,225 | 1,158 | 1,012 | 0,915 | 0,827 | 0,748 | 0,717 | 0,667 | 0,628 | 0,583 | 0,527 | 0,420 |
| M | -4,62 | 0,0098 | 0,759 | 0,733 | 0,717 | 0,706 | 0,677 | 0,654 | 0,6141 | 0,0257 | 2,396 | 1,666 | 1,468 | 1,294 | 1,181 | 1,096 | 0,961 | 0,874 | 0,790 | 0,714 | 0,679 | 0,646 | 0,604 | 0,570 | 0,516 | 0,429 |
| N | -26,23 | 0,0278 | 0,689 | 0,658 | 0,639 | 0,626 | 0,595 | 0,572 | 0,4119 | 0,0295 | 2,408 | 1,963 | 1,664 | 1,442 | 1,255 | 1,121 | 0,923 | 0,789 | 0,679 | 0,592 | 0,547 | 0,506 | 0,469 | 0,420 | 0,363 | 0,223 |
| O | -26,23 | 0,0278 | 0,689 | 0,658 | 0,639 | 0,626 | 0,595 | 0,572 | 0,3599 | 0,0312 | 2,408 | 2,01 | 1,750 | 1,538 | 1,346 | 1,179 | 0,935 | 0,775 | 0,645 | 0,547 | 0,505 | 0,462 | 0,418 | 0,374 | 0,316 | 0,170 |
| P | -26,23 | 0,0278 | 0,619 | 0,577 | 0,552 | 0,535 | 0,492 | 0,459 | 0,3599 | 0,0312 | 2,408 | 2,01 | 1,750 | 1,538 | 1,346 | 1,179 | 0,935 | 0,775 | 0,645 | 0,547 | 0,505 | 0,462 | 0,418 | 0,374 | 0,316 | 0,170 |
| Q | -4,62 | 0,0098 | 0,633 | 0,572 | 0,533 | 0,504 | 0,426 | 0,358 | 0,6537 | 0,0267 | 1,770 | 1,517 | 1,390 | 1,310 | 1,225 | 1,158 | 1,012 | 0,915 | 0,827 | 0,748 | 0,717 | 0,667 | 0,628 | 0,583 | 0,527 | 0,420 |
| R | -4,62 | 0,0098 | 0,661 | 0,629 | 0,61 | 0,598 | 0,568 | 0,546 | 0,6141 | 0,0257 | 1,940 | 1,64 | 1,453 | 1,320 | 1,203 | 1,113 | 0,967 | 0,873 | 0,803 | 0,713 | 0,670 | 0,627 | 0,577 | 0,527 | 0,463 | 0,340 |
| S | -4,62 | 0,0098 | 0,661 | 0,629 | 0,61 | 0,598 | 0,568 | 0,546 | 0,5218 | 0,0284 | 2,325 | 1,823 | 1,588 | 1,352 | 1,188 | 1,097 | 0,925 | 0,810 | 0,708 | 0,633 | 0,598 | 0,563 | 0,525 | 0,488 | 0,420 | 0,293 |
| T | -4,62 | 0,0098 | 0,661 | 0,629 | 0,61 | 0,598 | 0,568 | 0,546 | 0,4119 | 0,0295 | 2,471 | 2,156 | 1,751 | 1,468 | 1,324 | 1,109 | 0,890 | 0,781 | 0,674 | 0,581 | 0,517 | 0,481 | 0,429 | 0,380 | 0,316 | 0,241 |
| U | -4,62 | 0,0098 | 0,594 | 0,518 | 0,469 | 0,433 | 0,33 | 0,24 | 0,4119 | 0,0295 | 2,471 | 2,156 | 1,751 | 1,468 | 1,324 | 1,109 | 0,890 | 0,781 | 0,674 | 0,581 | 0,517 | 0,481 | 0,429 | 0,380 | 0,316 | 0,241 |

ANEXO II

Tabela 26 - Dados de monitoramento do sistema de tratamento do efluente da empresa INCOFAP para o ano de 2015.

| Parâmetros | 2015 | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 22/jan | 19/fev | 26/mar | 27/mai | 17/jul | 27/ago | 30/set | 30/out | 26/nov | 10/dez |
| DQO (mg/L) | | | | | | | | | | |
| Tanque de equalização | 8720 | 7840 | 6530 | 7660 | 8520 | 12080 | 12860 | 10640 | 10980 | 11120 |
| EF. Reator | 3780 | 3990 | | 1068 | 2495 | 1630 | 1825 | 2332 | 1098 | 3195 |
| EF. Filtrado | 1832 | 3140 | | 593 | 848 | 865 | 1096 | 1078 | 546 | 2640 |
| Ef. Lagoa aerada | 1170 | 2990 | 1845 | 3600 | 3880 | 7480 | 3690 | 3640 | 3980 | 2740 |
| Ef. Flotador | 398 | 321 | 1198 | 1620 | 1188 | 2810 | 1808 | 1024 | 1836 | 832 |
| DBO (mg/L) | | | | | | | | | | |
| Tanque de equalização | 6404 | 4396 | 4000 | 5100 | 4527 | 6592 | 6347 | 5832 | 6288 | 5826 |
| EF. Reator | 1750 | 2357 | | 620 | 1256 | 878 | 839 | 1144 | 457 | 1571 |
| EF. Filtrado | 1155 | 1940 | | 378 | 348 | 423 | 688 | 514 | 239 | 1230 |
| Ef. Lagoa aerada | 643 | 1453 | 535 | 3600 | 1861 | 3975 | 1654 | 1795 | 1955 | 1369 |
| Ef. Flotador | 121 | 111 | 544 | 1620 | 548 | 1446 | 786 | 566 | 864 | 425 |
| Nitrogênio total (mgN/L) | | | | | | | | | | |
| Tanque de equalização | 1265 | 1070 | 922 | 799 | 922 | 1427 | 1033 | 1152 | 1645 | 844 |
| EF. Reator | 1483 | 1440 | | 762 | 1341 | 1859 | 1489 | 1460 | 1460 | 1091 |
| Ef. Lagoa aerada | 1537 | 1390 | 1280 | 1366 | 1415 | 1403 | 1021 | 844 | 1214 | 1152 |
| Ef. Flotador | 1347 | 1267 | 1206 | 1292 | 1267 | 1316 | 1896 | 721 | 1091 | 968 |

Continua.

Tabela 26 - Dados de monitoramento do sistema de tratamento do efluente da empresa INCOFAP para o ano de 2015(continuação).

| Parâmetros | 2015 | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 22/jan | 19/fev | 26/mar | 27/mai | 17/jul | 27/ago | 30/set | 30/out | 26/nov | 10/dez |
| Nitrogênio amoniacal (mgN/L) | | | | | | | | | | |
| Tanque de equalização | 1170 | 975 | 843 | 729 | 834 | 1092 | 446 | 489 | 1012 | 535 |
| EF. Reator | 1149 | 1108 | | 590 | 1028 | 1034 | 1108 | 1074 | 1120 | 843 |
| Ef. Lagoa aerada | 846 | 772 | 735 | 757 | 784 | 824 | 886 | 741 | 751 | 704 |
| Ef. Flotador | 778 | 741 | 707 | 763 | 741 | 775 | 1551 | 652 | 735 | 658 |
| Nitrogênio nitrito (mgN/L) | | | | | | | | | | |
| Tanque de equalização | 0,005 | 0,02 | 0,02 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| EF. Reator | 0,001 | 0,01 | | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Ef. Lagoa aerada | 0,005 | 0,01 | 0,01 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Ef. Flotador | 0,005 | 0,01 | 0,01 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Nitrogênio nitrato (mgN/L) | | | | | | | | | | |
| Tanque de equalização | 42,32 | 47,37 | 43,05 | 197,30 | 214,50 | 339,00 | 238,00 | 261,00 | 302,00 | 218,00 |
| EF. Reator | 11,23 | 31,78 | | 23,90 | 66,10 | 37,80 | 60,30 | 44,40 | 58,40 | 99,20 |
| Ef. Lagoa aerada | 4,41 | 6,08 | 7,91 | 230,80 | 309,00 | 73,00 | 89,90 | 45,00 | 44,60 | 39,10 |
| Ef. Flotador | 3,92 | 5,03 | 7,14 | 175,20 | 74,00 | 54,90 | 74,40 | 30,40 | 34,00 | 26,85 |
| Sulfeto (mg/L) | | | | | | | | | | |
| Tanque de equalização | 75,30 | 79,30 | 89,30 | 92,80 | 73,75 | 74,50 | 47,80 | 36,25 | 63,5 | 33,25 |
| EF. Reator | 42,80 | 82,30 | | 1,16 | 18,75 | 20,90 | 16,90 | 4,3 | 16,45 | 10,4 |
| Ef. Lagoa aerada | 0,89 | 2,31 | 2,10 | 0,23 | 0,27 | 0,30 | 0,34 | 0,26 | 14,08 | 1,82 |
| Ef. Flotador | 0,14 | 0,20 | 5,70 | 0,15 | 0,12 | 4,68 | 5,40 | 0,12 | 4,07 | 0,6 |